

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА

Кафедра неорганической химии

Р.Р. АМИРОВ

Неорганическая химия
(Часть I)

Конспект лекций

Казань 2013

*Печатается по рекомендации Химического
института им. А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского) федерального
университета*

Амиров Рустэм Рафаэлевич

Неорганическая химия (Часть I): Курс лекций. Казань: К(П)ФУ,
2013. – 327 с.

Курс лекций предназначен для формирования у студентов понятий о теоретических основах этой научной дисциплины, ее особенностях, связи с другими науками и ее практической значимости. В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы современные представления о строении атома и химической связи. Обучающиеся должны получить представление об энергетике и кинетике химических процессов, теоретических основах окислительно-восстановительных реакций и химии комплексных соединений, об основных закономерностях протекания реакций в растворах. На основе полученных теоретических представлений обучающиеся должны уметь анализировать свойства элементов и их соединений, получить навык прогнозирования строения и свойств простых и комплексных соединений.

© Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013
© Р.Р. Амиров, 2013

Оглавление

Тема 1. Введение в химию. Основные понятия химии.	
Фундаментальные законы химии	4
Тема 2. Основные классы неорганических соединений	22
Тема 3. Основные классы неорганических соединений	30
Тема 4. Химическая связь	49
Тема 5. Термодинамика	91
Тема 6. Кинетика	108
Тема 7. Растворы	128
Тема 8. Окислительно-восстановительные процессы	172
Тема 9. Комплексные соединения	201
Тема 10. Галогены	246
Тема 11. Халькогены	263
Тема 12.	284
Тема 13. ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	312
Список литературы	

Тема 1. Введение в химию. Основные понятия химии. Фундаментальные законы химии.

1. Химия – это наука о превращениях веществ с соответствующими этому изменениями их состава, строения и свойств, а также связь таких процессов с взаимопревращениями разных видов материи.

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его форм и многообразием происходящих в нем явлений. Вся природа, весь мир объективно существуют вне сознания человека и независимо от него. Мир материален; все существующее представляет собой различные виды движущейся материи, которая всегда находится в состоянии непрерывного движения, изменения, развития. Движение, как постоянное изменение, присуще материи в целом и каждой мельчайшей ее частице. Формы движения материи разнообразны. Нагревание и охлаждение тел, излучение света, электрический ток, химические превращения, жизненные процессы - все это различные формы движения материи. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Так, механическое движение переходит в тепловое, тепловое в химическое, химическое в электрическое и т.д. Эти переходы свидетельствуют о единстве и непрерывной связи качественно различных форм движения. При всех разнообразных переходах одних форм движения в другие точно соблюдается основной закон природы - закон вечности материи и ее движения. Этот закон распространяется на все виды материи и все формы ее движения; ни один вид материи и ни одна форма движения не могут быть получены из ничего и превращены в ничто. Это положение подтверждено всем многовековым опытом науки.

Отдельные формы движения материи изучаются различными науками: физикой, химией, биологией и другими. Общие же законы развития природы рассматриваются материалистической диалектикой. Каждый отдельный вид материи, обладающий при данных условиях определенными физическими свойствами, например вода, железо, сера, известь, кислород, в химии называют веществом. Так, сера - это хрупкие кристаллы светло-желтого цвета, нерастворимые в воде; плотность серы $2,07 \text{ г/см}^3$, плавится она при $112,8^\circ\text{C}$. Все это - характерные физические свойства серы.

Вещество – материальное образование, представляющее собой совокупность элементарных частиц с собственной массой (массой покоя).

Примеры: e^- , e^+ , p , n и др.

Поле - материальная среда, в которой происходит взаимодействие частиц.

Примеры: *электромагнитное (заряженные частицы), ядерное (нуклоны)*. Вещество и поле взаимосвязаны и взаимопревращаемы.

Для установления свойств вещества необходимо иметь его возможно более чистым. Иногда даже очень малое содержание примеси может привести к сильному изменению некоторых свойств вещества. Например, содержание в цинке лишь сотых долей процента железа или меди ускоряет его взаимодействие с соляной кислотой в сотни раз. Вещества в чистом виде в природе не встречаются. Природные вещества представляют собой смеси, состоящие иногда из очень большого числа различных веществ. Так, природная вода всегда содержит растворенные соли и газы. Когда одно из веществ содержится в смеси в преобладающем количестве, то обычно вся смесь носит его название. Вещества, выпускаемые химической промышленностью, - химические продукты - также содержат какое-то количество примесей. Для указания степени их чистоты существуют специальные обозначения (квалификации): технический (техн.), чистый (ч.), чистый для анализа (ч. д. а), химически чистый (х. ч.) и особо чистый (о. ч.).

Продукт квалификации «технический» обычно содержит значительное количество примесей, ч.- меньше, ч. д. а.- еще меньше, х. ч.- меньше всего. С маркой о. ч. выпускаются лишь некоторые продукты. Допустимое содержание примесей в химическом продукте той или иной квалификации устанавливается специальными государственными стандартами (ГОСТами).

Чистое вещество всегда однородно, смеси же могут быть однородными или неоднородными. Однородными называют смеси, в которых ни непосредственно, ни при помощи микроскопа нельзя обнаружить частиц этих веществ вследствие ничтожно малой их величины. Такими смесями являются смеси газов, многие жидкости, некоторые сплавы. Примерами неоднородных смесей могут служить различные горные породы, почва, мутная вода, пыльный воздух. Не всегда неоднородность смеси сразу заметна, в некоторых случаях ее можно обнаружить только при помощи микроскопа. Например, кровь с первого взгляда кажется однородной красной жидкостью, но при рассматривании ее в микроскоп видно, что она состоит из бесцветной жидкости, в которой плавают красные и белые тельца. Повседневно можно наблюдать, что вещества подвергаются различным изменениям: свинцовая пуля, вылетевшая из ствола винтовки, ударяясь о камень, нагревается так сильно, что свинец плавится, превращаясь в жидкость; стальной предмет во влажном воздухе покрывается ржавчиной; дрова в печи сгорают, оставляя лишь небольшую кучку золы, опавшие листья деревьев постепенно истлевают, превращаясь в перегной, и т. д. При плавлении свинцовой пули ее механическое движение переходит в тепловое движение, но этот переход не сопровождается химическим изменением свинца - твердый и жидкий свинец представляют собой одно и то же вещество. Иначе обстоит дело, когда свинец в результате продолжительного нагревания на воздухе превращается в оксид свинца (глёт). В этом случае вместо свинца получается новое вещество с другими свойствами. Точно так же при ржавлении стали, горении дров, гниении листьев образуются новые вещества. Явления, при которых из одних веществ образуются другие, новые вещества, называются химическими. Изучением таких явлений занимается химия. Химия - это наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств веществ от их состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие. Химические изменения всегда сопровождаются изменениями физическими. Поэтому химия тесно связана с физикой. Химия также связана и с биологией, поскольку биологические процессы сопровождаются непрерывными химическими превращениями. Однако химические явления не сводятся к физическим процессам, а биологические - к химическим и физическим: каждая форма движения материи имеет свои особенности.

Атомно-молекулярное учение

Представление о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц, - атомная гипотеза - возникло еще в древней Греции. Однако создание научно обоснованного атомно-молекулярного учения стало возможным значительно позже - в XVIII - XIX веках, когда физика стала базироваться на точном эксперименте. В химию количественные методы исследования были введены М. В. Ломоносовым (1711-1765) во второй половине XVIII века. Михаил Васильевич Ломоносов родился 8 ноября 1711 г. в деревне Мишанинской близ с. Холмогоры Архангельской губ. в семье рыбака-помора. Обучившись чтению и письму у односельчанина, Ломоносов скоро перечитал все книги, какие только мог достать в деревне. Огромная любознательность и страстная тяга к знанию побудили его в возрасте 19 лет покинуть родную деревню, Зимой 1730 г, Ломоносов пешком и почти без денег отправился в Москву, где добился зачисления в Славяно-греко-латинскую академию - единственное в то время в Москве высшее учебное заведение. Блестящие способности и упорный труд позволили Ломоносову за четыре года пройти программу семи классов академии. В числе двенадцати лучших учеников он был переведен в Петербург для обучения при Академии наук. Меньше чем через год после переезда в Петербург Ломоносов был направлен за границу для изучения металлургии и

горного дела. В 1741 г. после возвращения на родину Ломоносов был назначен адъюнктом Академии по физическому классу, а вскоре стал профессором химии и членом Российской Академии наук. Ломоносов принадлежал к числу тех редких, исключительно одаренных натур, научные идеи которых на многие десятилетия опережают свою эпоху. Его кипучая научная и практическая деятельность отличалась поразительной широтой и разносторонностью. По словам академика Вавилова: «Достигнутое им одним в областях физики, химии, астрономии, приборостроения, геологии, географии, языкознания, истории достойно было бы деятельности целой Академии». Ломоносов впервые определил химию как науку «об изменениях, происходящих в смешанном теле». Эту науку Ломоносов представлял себе как химические факты, объединенные математическим способом изложения и приведенные в систему на основе представлений о строении вещества. Точные опыты с чистыми веществами, с применением «меры и весов», должны сопровождаться теоретическим анализом результатов. Опередив на десятилетия своих современников, Ломоносов разработал корпускулярную теорию строения вещества, предвосхитившую современное атомно-молекулярное учение. Ломоносов считал своей «главной профессией» химию, но он был в то же время и первым замечательным русским физиком. Ясно представляя необходимость тесной связи между химией и физикой, он считал, что химию следует изучать при помощи физики и что химические анализы могут получить правильное истолкование только на основе физических законов. Применяя физику для объяснения химических явлений, Ломоносов заложил основы новой науки - физической химии. Ломоносов был не только гениальным естествоиспытателем, но и философом-материалистом. Рассматривая явления природы, он решал основной вопрос философии - об отношении мышления к бытию - материалистически. По настоянию Ломоносова и по его проекту в 1755 г. был открыт первый в России Московский университет, ставший впоследствии одним из центров русского просвещения и науки, Ломоносов создал при Академии наук химическую лабораторию. В ней он изучал протекание химических реакций, взвешивая исходные вещества и продукты реакции. При этом он установил закон сохранения массы (веса): масса (вес) веществ, вступающих в реакцию, равна массе (весу) веществ, образующихся в результате реакции. Ломоносов впервые сформулировал этот закон в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжигания металлов в запаянных сосудах в 1756 г. Несколько позже (1789 г.) закон сохранения массы был независимо от Ломоносова установлен французским химиком Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ. Антуан Лоран Лавуазье, выдающийся французский ученый, родился 26 августа 1743 г. в Париже. Он, как и Ломоносов, последовательно применял для решения основных проблем химии теоретические представления и методы своего времени, что позволило достигнуть очень важных научных результатов. Большой заслугой Лавуазье является приведение в систему огромного фактического материала, накопленного химией. Он разработал (вместе с тремя другими французскими химиками) рациональную химическую номенклатуру, произвел точную классификацию всех известных в то время веществ (элементов и химических соединений). В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела (m) и его энергией (E) существует связь, выражаемая соотношением $E = mc^2$, где c - скорость света в вакууме, $2,997925 \cdot 10^8$ м \cdot с $^{-1}$ (или приблизительно 300 000 км/с). Это уравнение Эйнштейна справедливо как для макроскопических тел, так и для частиц микромира (например, электронов, протонов). При химических реакциях всегда выделяется или поглощается энергия. Поэтому при учете массы веществ необходимо принимать во внимание прирост или убыль ее, отвечающие поглощению или выделению энергии при данной реакции. Однако из-за громадного значения величины c^2 тем энергиям, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях, отвечают очень малые массы, лежащие вне пределов возможности измерений. Поэтому при химических реакциях можно не принимать во

внимание ту массу, которая приносится или уносится с энергией. Основы атомно-молекулярного учения впервые были изложены Ломоносовым. В 1741 г. в одной из своих первых работ - «Элементы математической химии» - Ломоносов сформулировал важнейшие положения созданной им так называемой корпускулярной теории строения вещества. Согласно представлениям Ломоносова, все вещества состоят из мельчайших «нечувствительных» частичек, физически неделимых и обладающих способностью взаимного сцепления. Свойства веществ обусловлены свойствами этих частичек. Ломоносов различал два вида таких частиц: более мелкие - «элементы», соответствующие атомам в современном понимании этого термина, и более крупные - «корпускулы», которые мы называем теперь молекулами. Каждая корпускула имеет тот же состав, что и все вещество. Химически различные вещества имеют и различные по составу корпускулы. «Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом», и «корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе». Из приведенных определений видно, что причиной различия веществ Ломоносов считал не только различие в составе корпускул, но и различное расположение элементов в корпускуле. Ломоносов подчеркивал, что корпускулы движутся согласно законам механики; без движения корпускулы не могут сталкиваться друг о другом или как-либо иначе действовать друг на друга и изменяться. Так как все изменения веществ обуславливаются движением корпускул, то химические превращения должны изучаться не только методами химии, но и методами физики и математики. За 200 с лишним лет, протекавшие с того времени, когда жил и работал Ломоносов, его идеи о строении вещества прошли всестороннюю проверку, и их справедливость была полностью подтверждена. В настоящее время на атомно-молекулярном учении базируются все наши представления о строении материи, о свойствах веществ и о природе физических и химических явлений. В основе атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности строения) вещества: всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных очень малых частиц. Различие между веществами обусловлено различием между их частицами; частицы одного вещества одинаковы, частицы различных веществ различны. При всех условиях частицы вещества находятся в движении; чем выше температура тела, тем интенсивнее это движение. Для большинства веществ частицы представляют собой молекулы. Молекула - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы в свою очередь состоят из атомов. Атом - наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами. В состав молекулы может входить различное число атомов. Так, молекулы благородных газов одноатомны, молекулы таких веществ, как водород, азот, - двухатомны, воды - трехатомны и т. д. Молекулы наиболее сложных веществ - высших белков, и нуклеиновых кислот - построены из такого количества атомов, которое измеряется сотнями тысяч. При этом атомы могут соединяться друг с другом не только в различных соотношениях, но и различным образом. Поэтому при сравнительно небольшом числе химических элементов число различных веществ очень велико.

2. Закон сохранения массы веществ

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения этот закон объясняется тем, что при химических реакциях общее количество атомов не изменяется, а происходит лишь их перегруппировка. Закон сохранения массы веществ является основным законом химии, все расчёты по химическим реакциям производятся на его основе. Именно с открытием этого закона связывают возникновение современной химии как точной науки.

С законом сохранения массы веществ тесно связан закон сохранения энергии:

энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но одни её виды могут превращаться в другие в строго эквивалентных количествах.

Так при разложении воды, кислот, щелочей или солей посредством электрического тока электрическая энергия превращается в химическую. То же наблюдается при зарядке аккумулятора. Обратный процесс - превращение химической энергии в электрическую - происходит при разрядке аккумулятора.

Альберт Эйнштейн показал, что между массой тела и его энергией E существует связь, выражаемая соотношением:

$$E = mc^2$$

где c – скорость света в вакууме, равная 300 000 км/с. Это уравнение применимо ко всем энергетическим процессам; в том числе к химическим и ядерным реакциям. Из него следует, что если масса системы изменяется, то происходит изменение и её энергии, и наоборот: изменение внутренней энергии системы всегда сопровождается изменением массы. Вследствие химических реакций всегда выделяется или поглощается энергия. Поэтому, строго говоря, масса веществ, участвующих в этих реакциях, должна изменяться: при выделении теплоты - уменьшаться, а при поглощении - увеличиваться. Однако вследствие очень большой величины множителя c^2 изменения массы при химических реакциях настолько малы, что определить их существующими методами невозможно.

Рассчитаем, например, какому количеству энергии соответствует изменение массы на 1 г:

$$E = 1 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 9 \cdot 10^{13} \text{ Дж.}$$

При образовании 1 моля воды из газообразных водорода и кислорода выделяется 285,9 кДж энергии, то уменьшение массы составит $3,2 \cdot 10^{-9}$ г. Эта величина далеко за пределами возможностей взвешивания. Тепловые эффекты химических реакций таковы по своей величине, что изменение массы веществ в их результате не могут быть изменены. Поэтому закон сохранения массы веществ не могут быть измерены. Поэтому закон сохранения массы веществ соблюдается практически при всех химических реакциях.

3. Закон постоянства состава

Закон сохранения массы послужил основой для изучения количественного состава различных химических соединений. Многочисленные опыты показали, что качественный и количественный состав различных сложных веществ постоянен и не зависит от способа их получения.

Так, 44 г углекислого газа (CO_2) соединяясь с 56 негашеной извести (CaO), образуют 100 г мела (CaCO_3). При этом никакие другие вещества не образуются, а данные соединения вступают в реакцию полностью. Если через негашёную известь пропустить избыток углекислого газа, то он не будет реагировать с образовавшимся мелом.

Чистая (без примесей) вода независимо от того, получена она синтезом из водорода и кислорода, при нейтрализации щёлочи кислотой или при любой другой реакции, и чистая природная вода всегда состоит из водорода и кислорода в соотношении 1:8 по массе.

Французский учёный Жан Луи Пруст, обобщив большой экспериментальный материал о составе различных веществ, сформулировал в 1799 г. *закон постоянства состава*:

каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.

Этот закон находится в полном соответствии с атомно-молекулярным учением. Действительно, молекула любого вещества состоит из вполне определённого количества атомов, имеющих постоянную массу. Поэтому её массовый состав и, следовательно, массовый состав вещества постоянны независимо от способа его получения. Такие соединения называются **дальтонидами**.

Современная химия располагает данными, из которых следует, что закону постоянства состава подчиняются главным образом вещества, имеющие молекулярную структуру, если же вещества не имеют молекулярной структуры, то возможны отклонения от этого закона.

Действительно соединения переменного состава, называемые **бертоллиды**, существуют и с каждым годом их открывают всё больше. Эти соединения не имеют определённой химической формулы. Впервые бертоллиды были обнаружены в системах, состоящих из нескольких металлов (интерметаллические сплавы), затем среди оксидов, сульфидов, селенидов металлов и др. Например, оксид титана (II) имеет состав от $\text{TiO}_{0,59}$ до $\text{TiO}_{1,33}$, в соединении таллия с висмутом на 1 часть таллия приходится от 1,24 до 1,82 частей висмута по массе. В природе бертоллиды распространены значительно шире, чем дальтони́ды.

Отклонения от закона постоянства состава может быть обусловлено не только изменениями атомного состава соединений, но и причинами, связанными с наличием в природе изотопов. Например, для водорода известны три изотопа с массовыми числами 1 (**протий**), 2 (**дейтерий**) и 3 (**тритий**). Естественно, что в молекуле воды, образованные первым, вторым или третьим изотопом, на 1 атом кислорода приходятся 2 атома водорода (атомный состав постоянен), однако процентное содержание кислорода в этих соединениях переменное и составляет соответственно 88,89; 80 и 72,73 %.

4. Закон кратных отношений. Закон объёмных отношений.

Известны случаи, когда два элемента, соединяясь между собой в различных количественных соотношениях, образуют несколько химических соединений. Так, углерод с кислородом образуют два соединения следующего состава: монооксид углерода (угарный газ) CO - 3 весовых части углерода и 4 весовых части кислорода; диоксид углерода (углекислый газ) CO_2 - 3 весовых части углерода и 8 весовых частей кислорода.

Количество весовых частей кислорода, приходящееся в этих соединениях на одно и то же количество углерода (3 весовых части), соотносится между собой как 4:8 или 1:2.

Азот с кислородом образует пять оксидов (табл. 1).

Таблица 1. Состав оксидов азота

Оксид	Состав в %		Состав в единицах массы	
	азот	кислород	азот	кислород
Гемиоксид азота	63,7	36,3	1	0,57
Монооксид азота	46,7	53,3	1	1,14
Сесквиоксид азота	36,9	63,1	1	1,71
Диоксид азота	30,5	69,5	1	2,28
Гемипентаоксид азота	25,9	74,1	1	2,85

Количество весовых частей кислорода приходящееся в этих соединениях на одну весовую часть азота соотносится между собой как $0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,28 : 2,85 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$.

Данные о количественном составе различных соединений, образованных двумя элементами, и исходя из атомистических представлений, английский химик Джон Дальтон в 1803 году сформулировал *закон кратных отношений*:

если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одно и то же весовое количество одного элемента приходятся такие весовые количества другого элемента, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

То, что элементы вступают в соединения определенными порциями, явилось ещё одним подтверждением правильности атомистического учения и объяснения с его позиций химических процессов.

Однако атомистические представления сами по себе не могли объяснить, например, количественных соотношений, которые наблюдаются в химических реакциях между газами.

Французский учёный Ж. Гей-Люссак, изучая химические реакции между газообразными веществами, обратил внимание на соотношения объёмов реагирующих

газов и газообразных продуктов реакции. Он установил, что 1 л хлора целиком вступает в реакцию с 1 л водорода с образованием 2 л хлороводорода; 1 л кислорода взаимодействует без остатка с 2 л водорода, образуя 2 л водяного пара. Эти опытные данные Гей-Люссак обобщил в *законе объёмных отношений*:

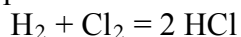
Объёмы реагирующих газообразных веществ относятся между собой и к объемам образующихся газообразных веществ как небольшие целые числа.

5. Закон Авогадро

Итальянский физик Амедео Авогадро сделал очень важное дополнение к атомистической теории. Он ввел понятие о молекуле как мельчайшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он использовал понятие молекулы для объяснения простых объёмных отношений между реагирующими газами. В 1811 году он выдвинул следующую гипотезу:

в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное число молекул.

Авогадро принял, что молекулы простых газов состоят из двух атомов: O_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 . При этом допущении реакцию между хлором и водородом, приводящую к образованию хлороводорода можно представить уравнением:



из которого видно, что из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлороводорода. Следовательно, и объём, занимаемый хлороводородом, должен быть вдвое больше объёма вступившего в реакцию водорода или хлора. Суммарный же объём исходных газов в соответствии с приведённым уравнением должен быть равен объёму образовавшегося хлороводорода.

Гипотеза Авогадро была подтверждена большим числом экспериментальных данных и вошла в науку под названием **закона Авогадро**. Этот закон вводил в науку представление о молекулах, как мельчайших частицах элемента.

6. Основные химические понятия

В середине XIX века атомно-молекулярное учение завоевало полное признание. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты чёткие определения понятий атома и молекулы.

Молекула - *наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая химическими свойствами данного вещества.*

Такие физические свойства, как температура плавления и кипения, механическая прочность и твёрдость, зависят от прочности связи между молекулами в данном веществе, поэтому для отдельной молекулы они не имеют смысла. Такие величины, как плотность существуют как для молекулы в целом, так и для вещества. Плотность молекулы всегда значительно больше, чем для твёрдого вещества, так как в каждом веществе при любом агрегатном состоянии между молекулами всегда есть свободное пространство.. Электропроводность, теплоёмкость определяются структурой вещества в целом, а не свойствами отдельных молекул. Это подтверждается резким изменением электропроводности при переходе от одного агрегатного состояния вещества в другое. Изменение этих свойств не являются изменением состава молекул, которые при плавлении или кипении вещества, как правило, не претерпевают существенных превращений.

Атом - *наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул и сохраняющая химические свойства данного элемента.*

Молекулы могут содержать различное число атомов. Так, молекулы благородных газов одноатомны, простых газов - двухатомны, воды - трёхатомны и т. д., а молекулы белков построены из сотен тысяч атомов.

Химический элемент - есть вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом ядра. В результате сочетания одноатомных атомов образуется **простое вещество**, которое является формой существования химического элемента в свободном состоянии. Сочетание разных атомов даёт **сложное вещество**, т. е. **химическое соединение**.

Многие химические элементы образуют не одно, а несколько простых веществ. Такое явление называется **аллотропией**, а каждое из этих простых веществ - **аллотропным видоизменением (модификацией)** данного вещества.

Существование аллотропных видоизменений обусловлено неодинаковой кристаллической структурой простых веществ или различным числом атомов, входящих в состав молекул отдельных аллотропных форм.

Аллотропия наблюдается у углерода, кислорода, серы, фосфора и ряда других элементов. Так, графит и алмаз - аллотропные видоизменения химического элемента углерода. При сгорании каждого из этих веществ образуется диоксид углерода (CO_2). Это подтверждает то, что графит и алмаз состоят из одинаковых атомов - атомов химического элемента углерода. Для серы известны три аллотропных модификации: ромбическая, моноклинная и пластическая (некристаллическая форма). Все они состоят из атомов серы, и при их сгорании в кислороде образуется одно и то же вещество - сернистый газ (SO_2). Фосфор образует три аллотропные модификации - белый, красный и чёрный фосфор. Продуктом их сгорания является гемипентаоксид фосфора (P_2O_5).

Аллотропные видоизменения химического элемента различаются физическими свойствами и химической активностью. Так, белый фосфор светится в темноте, очень ядовит, воспламеняется на воздухе, легко вступает в химические реакции с другими элементами. Красный фосфор, напротив, не светится, неядовит, не воспламеняется на воздухе, в химические реакции вступает при более высоких температурах, чем белый.

7. Атомная масса. Молекулярная масса

Одной из важнейших характеристик атома является его масса. Абсолютная масса атома (т. е. масса выращенная в граммах) величина очень малая. Так атом водорода имеет массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Поэтому для практических целей удобнее пользоваться атомной единицей массы (а.е.м.). В качестве 1 а.е.м. принята точно 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Атомной массой элемента называется масса его атома выраженная в атомных единицах массы. Иными словами, атомная масса показывает, во сколько раз масса данного атома больше 1/12 массы атома ^{12}C . Так атом азота в 14/12 раза тяжелее атома углерода.

Молекулярной массой вещества называется масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы. Например $M(\text{CO}_2) = 44$ а.е.м.

До 1961 года для измерения атомных масс использовалась кислородная единица (к. е.), равная 1/16 атома кислорода. Введение углеродной шкалы атомных масс вместо кислородной связано с различием эталонов физической и химической атомных шкал. При масс-спектрометрических измерениях атомных масс в качестве единицы измерения принималась 1/16 массы изотопа кислорода-16, а в основе химической шкалы была 1/16 средней массы атома природного кислорода, состоящего из смеси изотопов ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Поэтому величины некоторых констант рассчитанные по физической и химической шкалам были различными. Кроме того изотопный состав природного кислорода также непостоянен. В связи с чем и был осуществлён переход на углеродную единицу.

Зная формулу химического соединения, можно рассчитать его молекулярную массу как сумму масс всех входящих в неё атомов. Например:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ а.е.м.}$$

Широко применяется в химии и единица количества вещества - моль.

Моль - это количество вещества содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько их содержится в 12 г изотопа углерода-12.

Число частиц в одном моле вещества в настоящее время определено с большой точностью - $6,0249 \cdot 10^{23}$. В практических расчетах его принимают равным $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется **Числом Авогадро** и обозначается буквой **N**.

Чтобы представить себе, как велико число Авогадро, допустим, что нам удалось пометить все молекулы, содержащиеся в одном моле воды (18 г). Если эту воду вылить в океан и дожидаться, когда воды Мирового океана перемешаются, то набрав в любом месте стакан воды, мы найдём в нём примерно 100 меченых молекул.

Масса одного моля вещества называется его **молярной массой**. Молярную массу обычно выражают в граммах на моль (г/моль) или килограммах на моль (кг/моль). Так, $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ кг/моль}$.

Моль любого вещества содержит одно и то же число структурных элементов независимо от его химических свойств и агрегатного состояния.

Из этого следует, что моль молекул различных газов при одних и тех же условиях занимает одинаковый объём. Этот вывод был подтверждён опытными данными.

Объём, занимаемый одним молем газа при **нормальных условиях (температура 0 °С, давление 760 мм рт. ст. или 101325 Па)** называют **молярным объёмом**. Он равен 22,4 литра.

8. Закон эквивалентов

Закон постоянства состава позволил установить количественные соотношения, в которых различные химические элементы соединяются между собой, Д. Дальтон ввёл в науку понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных эквивалентами.

Эквивалентной массой элемента называют такое его количество, которое соединяется единицей (точнее 1,008) массы водорода или с 8 единицами массы кислорода или замещает эти же количества в их соединениях.

Теперь эквивалентом элемента называют такое его количество, которое взаимодействует с 1 молем атомов водорода. Например, в соединениях HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 эквивалент хлора, серы, азота и углерода равен соответственно 1, 1/2, 1/3 и 1/4 моль. Масса 1 эквивалента элемента называется **эквивалентной массой**. В приведённых выше примерах эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль, серы - 16 г/моль, азота - 4,67 г/моль, углерода - 3 г/моль. Из опытных данных следует, что единица массы водорода эквивалентна (равноценна) 8 единицам массы кислорода, или 16 единицам массы серы или 9 единицам массы алюминия, или 35,5 единицам массы хлора и т. д.

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать **закон эквивалентов: вещества вступают в реакцию в количествах, пропорциональных их эквивалентам.**

При решении некоторых задач удобно пользоваться другой формулировкой закона: **массы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам.**

Для определения эквивалентной массы элемента необходимо знать состав его соединения с другим элементом, эквивалентная масса которых известна.

Пример.

1. Определим эквивалентную массу и эквивалент кальция, если известно, что при сгорании 0,5 г этого металла образуется 0,7 г оксида.

Следовательно оксид содержит 0,5 г металла и 0,2 г кислорода, а эквивалентная масса кислорода 8 г/моль, отсюда:

0,5 г металла взаимодействует с 0,2 г кислорода,
а $M_{\text{eq}}(\text{X})$ взаимодействует с 8 г кислорода

$$M_{\text{eq}}(\text{X}) = \frac{0,5 \cdot 8}{0,2} = 20 \text{ г/моль.}$$

Эквивалент кальция равен 1/2 моля.

Пример.

2. Определить $M_{\text{eq}}(\text{Al})$ и эквивалент алюминия, зная, что в хлориде алюминия содержится 20,2 % алюминия.

Хлор в соединениях с металлами имеет валентность 1, следовательно $M_{\text{eq}}(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль, отсюда:

$M_{\text{eq}}(\text{Al})$ соединяется с 35,5 г хлора,
а 20,2 г "- с 79,5 г

$$M_{\text{eq}}(\text{Al}) = \frac{20,2 \cdot 35,5}{79,5} = 9 \text{ г/моль}$$

Эквивалент алюминия равен 1,3 моль.

Если один элемент образует с другим элементом несколько соединений, то его эквивалентная масса в этих соединениях неодинакова. Например, сера с кислородом образует диоксид серы SO_2 и триоксид серы SO_3 . В первом соединении на 8 единиц массы кислорода приходится 8 единиц массы серы. В триоксиде серы на 8 единиц массы кислорода приходится 5,3 единицы массы серы. Следовательно, в диоксиде серы её эквивалент равен 1/4 моль, а в триоксиде 1/6 моль.

Важной характеристикой химического элемента является его **валентность**. *Валентностью называется свойство атомов данного элемента присоединять или замещать в соединении определённое число атомов другого элемента.* За единицу валентности принята валентность атома водорода, которая во всех соединениях равна единице. Валентность элемента выражается только целым числом.

Валентность, эквивалентная масса и молярная масса связаны соотношением:

$$M(X) = V \cdot M_{\text{eq}}(X).$$

Из этого уравнения следует, что эквивалентная масса элемента можно рассчитать, разделив мольную массу атомов элемента на его валентность.

Понятие об эквиваленте и эквивалентной массе распространяются и на сложные вещества. **Химическим эквивалентом сложного вещества** называют такое количество его, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества.

При решении задач на вычисление эквивалентных масс необходимо иметь в виду следующее:

- 1) эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс кислорода и элемента, входящего в состав оксида;
- 2) эквивалентная масса кислоты равна сумме эквивалентных масс водорода и кислотного остатка;
- 3) эквивалентная масса основания равна сумме эквивалентных масс металла и гидроксильной группы;
- 4) эквивалентная масса соли равна сумме эквивалентных масс металла и кислотного остатка.

Для вычисления эквивалентной массы кислоты необходимо разделить её мольную массу на основность кислоты, которая для данной реакции определяется числом атомов водорода, замещающихся металлом.

Так, ортофосфорная кислота H_3PO_4 в зависимости от условий протекания реакций может быть вступать как одно-, двух- или трёхосновная. Так при образовании дигидрофосфата, гидрофосфата и фосфата эквивалент фосфорной кислоты будет соответствовать 1, 1/2 и 1/3 моль.

Чтобы вычислить эквивалентную массу основания, необходимо его молярную массу разделить на кислотность основания, определяемую числом вступающих в реакцию гидроксильных групп.

$$M_{\text{eq}}(\text{NaOH}) = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль}; M_{\text{eq}}(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}.$$

Для соли:

$$M_{\text{eg}}(\text{NaNO}_3) = \frac{85}{1} = 85 \text{ г/моль}; M_{\text{eg}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{392,2}{6} = 65,4 \text{ г/моль}.$$

Из приведённых примеров следует, что эквивалентная масса сложного вещества в общем случае не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение.

Если в реакции принимают участие газообразные вещества, пользуются понятием об **эквивалентном объёме**, т. е. объёме, который занимает при данных условиях один эквивалент газообразного вещества. Так, при нормальных условиях эквивалентный объём водорода равен 11,2 л, эквивалентный объём кислорода - 5,6 л.

9. Определение молекулярной и атомной массы

Некоторые методы определения молекулярных масс

Закон Авогадро открывает путь для экстремального определения молекулярных масс газов и веществ, переходящих в газообразное состояние без разложения. Пусть число молекул в заданном объёме сравниваемых газов составляет N . Если массу молекулы первого газа m_1 , а массу молекулы второго газа - m_2 , то массы заданных объёмов, т. к. объёмы принимаются равными будут относиться, как молекулярные массы.

Отношение массы данного объёма газа к массе такого же объёма другого газа называется плотностью одного газа по второму и обозначается буквой D :

$$D = m_1/m_2$$

Принимая во внимание, что молярная масса пропорциональна молекулярной:

$$M = 6,02 \cdot 10^{23} m$$

$$\text{получаем: } D = M_1/M_2.$$

Плотность D газа показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Если известны плотность D первого газа по второму и молярная масса M_2 последнего, можно вычислить молярную массу M_1 первого газа.

Обычно плотность газа определяют по водороду или по воздуху, вводя соответственно обозначение D_H или $D_{\text{возд.}}$.

Если известна плотность газа по водороду, то $M_1 = D_H \cdot M(\text{H}_2)$, а так как молярная масса водорода округленно равна 2, то $M_1 = 2 D_H$.

Если известна плотность газа по воздуху, средняя молярная масса которого принимается равной 29, то искомая молярная масса газа $M_1 = 29 D_{\text{возд.}}$.

Примеры.

3. Вычислить молярную массу монооксида азота, плотность которого по водороду равна 15. $M(\text{NO}) = 2 \cdot 15 = 30 \text{ г/моль}$.

4. Вычислить молярную массу бутана, если его плотность по воздуху равна 2. $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 2 \cdot 29 = 58 \text{ г/моль}$.

Для определения молярной массы газа можно использовать представление о его молярном объёме. Моль любого газа при нормальных условиях занимает объём 22,4 л. Следовательно, если известна масса m некоторого объёма V газа при нормальных условиях, то M можно вычислить по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} V \text{ л газа имеют массу } m \text{ г} & & \\ 22,4 \text{ л} & \text{---} & x \text{ г} \\ x = \frac{22,4 \cdot m}{V}; M = x \text{ г/моль} & & \end{array}$$

Примеры.

5. Вычислить молярную массу этана 5,6 л которого при нормальных условиях имеют массу 7,5 г.

$$\begin{array}{ccc} 5,6 \text{ л этана имеют массу } 7,5 \text{ г,} & & \\ \text{а } 22,4 \text{ л} & \text{---} & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 7,5}{5,6} = 30 \text{ г.}$$

Зная молярную массу газа легко вычислить его плотность по водороду, воздуху или любому другому газу, молярная масса которого известна.

6. Вычислить плотность по водороду гемеиоксида азота.

$$D_H(N_2O) = \frac{M(N_2O)}{2} = \frac{(2 \cdot 14 + 16)}{2} = 22$$

7. Найти плотность по воздуху тетрафторида кремния.

$$D_{\text{возд.}}(SiF_4) = \frac{M(SiF_4)}{29} = \frac{(28 + 4 \cdot 19)}{29} = 3,59.$$

Измерения объёмов газов обычно проводят при условиях, отличных от нормальных. Для приведения объёма газа к нормальным условиям используют уравнение объединённого газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

В этом уравнении V - объём данной массы газа при заданных давлении p и температуре T (в Кельвинах); V_0 - объём этой же массы газа при нормальных условиях (при давлении 101325 Па, или 760 мм рт. ст. и температуре 273 К).

Если V_0 означает объём, занимаемый при нормальных условиях 1 молеи газа, т. е. 22,4 л, то для всех газов соотношение $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ будет постоянной величиной. Эта величина

называется **универсальной газовой постоянной**, обозначается буквой R , имеет размерность единица энергии/(Кельвин · молеи). Численное значение R зависит от единиц, в которых выражается объём и давление газа.

В Международной системе единиц (СИ) давление выражается в паскалях (Па, 1 Па = 1 Н/м²), объём в кубических метрах (м³), следовательно значение универсальной газовой постоянной определяется значением:

$$R = \frac{1}{T} H, \frac{2}{3} He \quad 1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} / 273 = 8,314 \text{ Дж/(К · молеи)}.$$

В практике химических исследований объём и давление часто выражают в единицах других систем: объём - в литрах или миллилитрах, давление - в атмосферах или миллилитрах ртутного столба. Для перевода результатов измерений в единицы СИ пользуются соотношениями:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101325 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм} = 133,322 \text{ Па.}$$

Если давление p_0 выражено в атмосферах, а объём V_0 - в литрах, то:

$$R = 0,082 \text{ л · атм/(К · молеи)}.$$

Для случая, когда p_0 выражено в миллиметрах ртутного столба, а объём V_0 - в миллилитрах, получим:

$$R = \delta_1 \geq 0 = 62360 \text{ мл · мм рт. ст./(К · молеи)}.$$

Подставим в уравнение вместо σ_i постоянную R и получим уравнение для 1 молеи газа:

$$pV = RT$$

Для n молей газа это уравнение приобретает следующий вид:

$$pV = nRT$$

Это уравнение получило название **уравнение Клапейрона–Менделеева**.

Уравнение Клапейрона–Менделеева позволяет рассчитать молярную массу, а следовательно и молекулярную массу любого вещества, находящегося в газообразном состоянии:

$$M = K_{\Pi} = \frac{\Pi}{L}.$$

Некоторые методы определения атомных масс химических элементов

Метод Авогадро. Как было показано, закон Авогадро позволяет определить молекулярные массы газов. С другой стороны, результаты изучения объёмных соотношений газов, вступающих в реакцию, и полученных газообразных продуктов позволяют определить число атомов в молекуле. Так, при взаимодействии одного объёма хлора с одним объёмом водорода образуются два объёма хлороводорода. Из этого следует, что молекула хлора, как и молекула водорода, состоит из двух атомов. Аналогично было установлено, что молекулы других простых газов, таких как кислород, азот, также двухатомны. Атомную массу перечисленных газов находят делением их молекулярной массы на два.

Например, молекулярная масса хлора равна 71, следовательно, его атомная масса 35,5.

О количестве атомов, входящих в состав молекул, можно также судить по их молярной теплоёмкости. Именно по результатам измерения этой характеристики благородных газов было установлено, что их молекулы одноатомны и атомная масса этих газов равна их молекулярной массе.

Метод Канниццаро. Этот метод применим для определения атомных масс элементов, дающих газообразные или легколетучие соединения. Для нахождения атомной массы этим методом определяют молярную массу возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем на основании данных анализа рассчитывают, сколько атомных единиц массы приходится на долю этого элемента в молекуле каждого из взятых соединений. Наименьшее количество данного элемента в молекуле изученных веществ и будет его атомной массой, так как в молекуле не может находиться меньше одного атома.

В табл. 2 приведены молекулярные массы ряда соединений углерода, процентное содержание углерода в каждом из них, а также масса углерода, содержащаяся в каждом из этих соединений.

Наименьшая масса углерода, содержащегося в молекулах приведённых соединений равна 12 а.е.м. Следовательно атомная масса углерода не может быть больше 12 (иначе пришлось бы предположить, что в состав сероуглерода, диоксида и монооксида углерода входит часть атома углерода). Считать атомную массу углерода меньше 12, также нет оснований, так как соединения, содержащие менее 12 а.е.м. углерода неизвестны.

Таблица 2. Молекулярные массы некоторых углеродсодержащих соединений и содержание в них углерода.

Соединение	Молекулярная масса	Содержание углерода	
		в %	в а.е.м.
Сероуглерод	76	15,79	12
Диоксид углерода	44	27,27	12
Монооксид углерода	28	42,86	12
Ацетон	58	62,07	36
Диэтиловый эфир	74	64,86	48
Ацетилен	26	92,31	24
Бензол	78	92,31	72
Нафталин	128	93,75	120

Метод Менделеева. Атомную массу элемента можно рассчитать, исходя из положения этого элемента в Периодической системе. Приблизительную атомную массу элемента можно вычислить как среднеарифметическое атомных масс соседний с ним элементов. Так, атомная масса алюминия, рассчитанная как среднеарифметическое атомных масс магния, кремния, бора и скандия:

$$= 27,05$$

вполне удовлетворительно согласуется с табличной величиной 26,98. Для определения точного значения атомной массы элемента необходимо знать его эквивалентную массу. Разделив приблизительное значение атомной массы элемента на его эквивалентную массу, находят валентность элемента, округлив её до целочисленного значения, и затем, умножая эквивалентную массу на валентность элемента, находят его точную атомную массу.

Метод, основанный на законе Дюлонга и Пти. Французские учёные П. Дюлонг и А. Пти установили закон, согласно которому атомная теплоёмкость простого вещества в твёрдом состоянии (т. е. произведение его удельной теплоёмкости на молярную массу атомов) есть величина постоянная и равная в среднем 26 Дж/(К · моль).

Из закона Дюлонга и Пти следует, что разделив 26 на удельную теплоёмкость простого вещества, легко определяемую экспериментально, можно найти приблизительное значение атомной массы данного элемента.

Чтобы перейти от приблизительного значения атомной массы к точному её значению, предварительно определяют опытным путём эквивалентную массу данного элемента. Разделив приблизительное значение атомной массы на его эквивалентную массу, находят валентность элемента, часто несколько отличающуюся от целого числа. Так как валентность выражается только целыми числами, найденное значение округляют. Умножив эквивалентную массу на валентность, получают точное значение молярной массы атомов.

Пример.

10. Определить атомную массу металла, удельная теплоёмкость которого равна 0,226 Дж/(г · К), а его оксид содержит 21,23 % кислорода.

Вычислим приблизительное значение молярной массы атомов металла

$$M(\text{Me}) \approx \zeta_2 = -\bar{q} = 115 \text{ г/моль}$$

значение эквивалентной массы металла:

$$21,23:78,77 = 8:x \quad x = 78,77 \cdot 8 / 21,23 = 29,68 \text{ г/моль}$$

и валентность металла:

$$\frac{1}{2}mv^2 = 3,87$$

Так как валентность может выражаться только целым числом, полученное значение округляем до 4. Умножая эквивалентную массу на валентность, вычислим точное значение молярной массы атомов металла:

$$29,68 \cdot 4 = 118,70 \text{ г/моль}$$

По Периодической системе находим, что это олово.

10. Химические формулы

Для обозначения состава молекул простых и сложных веществ пользуются химическими формулами. Все молекулы данного вещества одинаковы, поэтому химическая формула выражает состав не только отдельной молекулы, но и всего химического соединения. *Химическая формула вещества показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента входит в состав его молекулы.*

Химическая формула позволяет вычислить молекулярную массу веществ, а также массу и процентное содержание входящих в его состав элементов.

Пример.

Вычислим процентный состав карбоната калия. Молекулярная масса $M(K_2CO_3) = 2 \cdot 39,1 + 12 + 3 \cdot 16 = 138,2$. Следовательно, содержание калия равно 56,59 % $\Delta \sigma_i$,

содержание углерода - 8,68 % $T = \frac{a_g}{\sigma_{a_i}}$, содержание кислорода - 34,73 %

Если известно процентное содержание каждого элемента, входящего в состав данного вещества, можно установить формулу этого вещества.

Пример.

Выведем формулу углеводорода, содержащего 83,72 % углерода и 16,28 % водорода. Плотность паров этого углеводорода по водороду равна 43.

Предположим, что в молекулу этого углеводорода входят x атомов углерода и y атомов водорода, т. е. углеводород имеет формулу C_xH_y . Масса углерода в этом соединении составит $12 \cdot x$, а водорода $1 \cdot y$. Очевидно, соотношение масс углерода и водорода будет равно соотношению процентного содержания этих элементов в углеводороде:

$$12x : y = 83,72 : 16,28.$$

Разделим соответствующие члены этой пропорции на атомные массы углерода и водорода:

Разделим в правой части пропорции на меньшее из них:

$$x : y = 1 : 2,33,$$

а затем умножим числа в правой части пропорции на 3:

$$x : y = 3 : 6,99.$$

Из найденного видно, что в исходном углеводороде на 3 атома углерода приходится 7 атомов водорода. Этому условию отвечает ряд соединений: C_3H_7 , C_6H_{14} , C_9H_{21} и т. д.

Химическая формула, показывающая соотношение атомов в молекуле, выраженное минимальными числами, называется *простейшей*. Следовательно, C_3H_7 является простейшей формулой искомого углеводорода.

Для нахождения *истинной* химической формулы соединения необходимо знать его молекулярную массу. По условию задачи плотность углеводорода по водороду равна 43. Следовательно, его молекулярная масса согласно уравнению $M = 2 D_H$ будет равна $2 \cdot 43 = 86$.

Найденная величина вдвое превышает молекулярную массу, отвечающую простейшей формуле C_3H_7 , следовательно, истинная формула искомого углеводорода C_6H_{14} .

Пример.

Выведем простейшую формулу соединения, содержащего 17,1 % кальция, 1,7 % водорода, 26,5 % фосфора и 54,7 % кислорода. Запишем формулу искомого соединения следующим образом: $Ca_xH_yP_zO_v$. Принимая во внимание процентный состав соединения, записываем:

$$40x : y : 31z : 16v = 17,1 : 1,7 : 26,5 : 54,7,$$

и далее:

$$x : y : z : v = 0,43 : 1,7 : 0,86 : 3,42.$$

Разделив числа в правой части соотношения на меньшее из них, получим:

$$x : y : z : v = 1 : 3,85 : 2 : 7,95.$$

Полученные данные позволяют заключить, что простейшая формула искомого соединения - $CaH_4P_2O_8$ или $Ca(H_2PO_4)_2$.

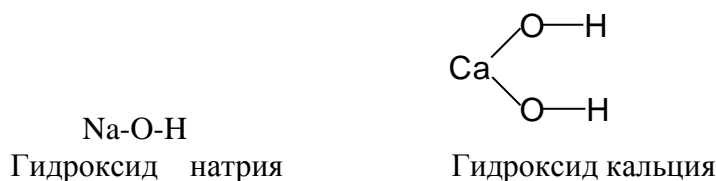
Часто для большей наглядности химические соединения изображают графически, показывая последовательность, в которой атомы соединены друг с другом в молекуле

данного вещества. При этом символ каждого элемента снабжается количеством черточек, равным валентности элемента в этом соединении. Изображая те или иные соединения графически, необходимо следить, чтобы все единицы валентности атомов, входящих в молекулу этого соединения, были взаимно насыщены.

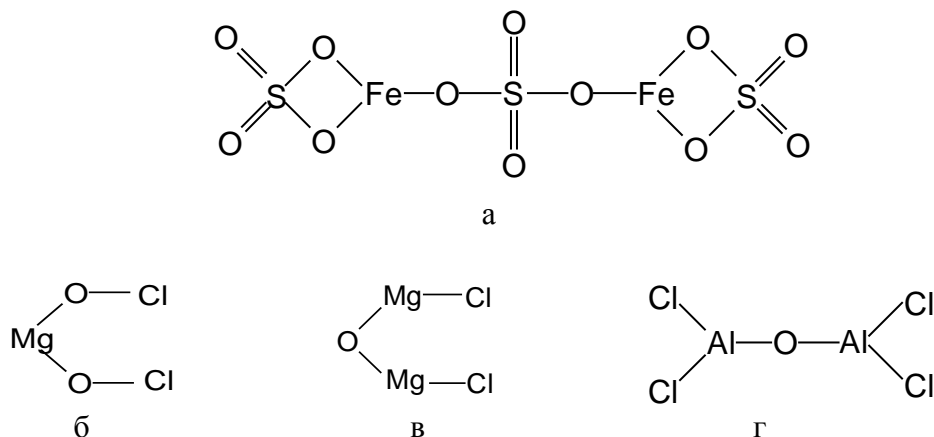
При графическом изображении молекул кислородсодержащих кислот необходимо помнить, что атомы водорода, способные замещаться металлом, всегда соединяются с кислотообразующим элементом через атом кислорода:



В молекулах оснований гидроксильная группа OH^- всегда присоединяется к атому металла посредством атома кислорода:



Ниже приведены графические формулы сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (а), гипохлорита магния $\text{Mg}(\text{OCl})_2$ (б), оксихлорида магния Mg_2OCl_2 и оксихлорида алюминия Al_2OCl_4 (г):



Следует, однако, иметь в виду, что графическое изображение формул не всегда отражает действительное расположение и связи атомов в молекуле вещества. Поэтому нельзя отождествлять графическое изображение со *структурной формулой*. Совпадение графического изображения со структурной формулой наблюдается у веществ с молекулярным типом кристаллической решётки. У этих соединений молекулы, находящиеся в углах кристаллической решётки, сравнительно слабо связаны между собой. Молекулярные кристаллические решётки имеют многие кислоты, оксиды неметаллов и большинство органических соединений.

При написании формул соединений с ионным типом кристаллической решётки - солей, оснований, оксидов металлов - ограничиваются графическим изображением, так как у этих соединений весь кристалл представляет собой гигантскую молекулу. Находящиеся в узлах кристаллической решётки ионы симметрично окружены противоположно заряженными ионами.

Структурные формулы, изображая порядок соединения атомов в молекуле, не отражают, однако, их действительного пространственного расположения. С помощью пространственных моделей можно наглядно представить связи между атомами и их взаимное расположение. *Шаро-стержневые модели* молекул делают наглядным относительное положение атомов в пространстве, но не соответствуют действительному соотношению атомных радиусов и длин химических связей.

Масштабные пространственные модели молекул, сделанные на усечении шаров (Стюарт, Бриглеб и др.), широко используются для установления возможной степени сближения групп в молекуле. На **рис. 1** приведено несколько способов изображения молекул водорода, воды и аммиака.

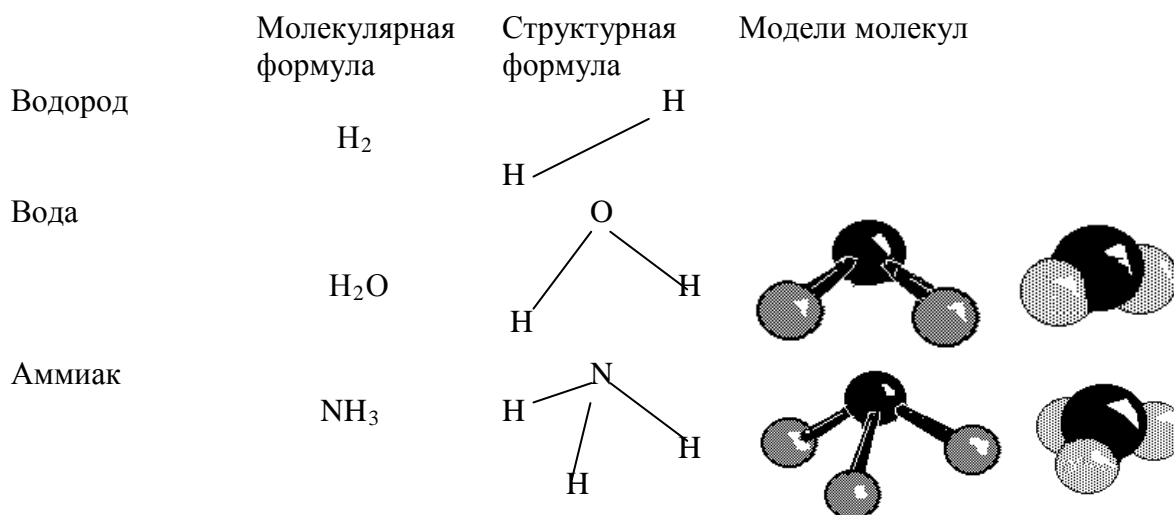
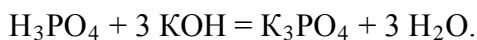


Рис. 1. Способы изображения молекул.

11. Химические уравнения

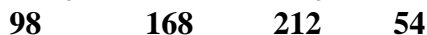
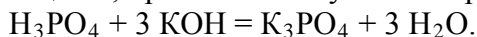
Выражение реакции при помощи химических формул называется химическим уравнением. Химические уравнения показывают, какие вещества вступают в химическую реакцию и какие вещества образуются в результате этой реакции. Уравнение составляется на основе закона сохранения массы и показывает количественные соотношения веществ, участвующих в химической реакции.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие гидроксида калия с фосфорной кислотой:



Из уравнения видно, что 1 моль ортофосфорной кислоты (98 г) реагирует с 3 молями гидроксида калия ($3 \cdot 56$ г). В результате реакции образуется 1 моль фосфата калия (212 г) и 3 моля воды ($3 \cdot 18$ г).

Подписав под формулами веществ, принимавших участие в реакции их количества:

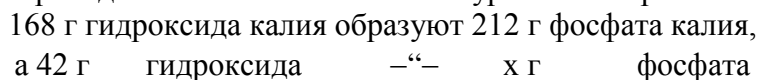


98 + 168 = 266 г; 212 + 54 = 266 г видим, что масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе продуктов реакции. Уравнения химической реакции позволяет производить различные расчёты, связанные с данной реакцией.

Пример.

14. Определить количество граммов фосфата калия, который получится при нейтрализации фосфорной кислоты 42 г гидроксида калия.

В соответствии с приведённым выше химическим уравнением решим пропорцию:



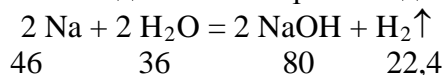
$$x = 42 \cdot 212/168 = 53 \text{ г.}$$

В уравнении реакции коэффициенты перед газообразными веществами показывают не только соотношение масс реагирующих газов, но и их объёмные соотношения. Это позволяет рассчитать объёмы участвующих в реакции газов непосредственно по уравнению минуя вычисления массы газа.

Пример.

15. При взаимодействии металлического натрия с водой выделилось 280 мл водорода (при н. у.). Сколько граммов натрия вступило в реакцию?

Запишем уравнение реакции взаимодействия натрия с водой:



Из уравнения следует, что 2 моля натрия ($2 \cdot 23 \text{ г}$) вытесняют из воды 1 моль водорода (22,4 л при н. у.). Количество вступившего в реакцию натрия можно найти по пропорции

$$\begin{array}{ccc} 46 \text{ г натрия} & \text{вытесняет из воды} & 22,4 \text{ л водорода,} \\ \text{а } x \text{ г натрия} & \text{—“—} & 0,28 \text{ л} \\ x = 46 \cdot 0,28/22,4 = 0,575 \text{ г.} \end{array}$$

Тема 2. Основные классы неорганических соединений

Все вещества делятся на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы или металлоиды. Название «металлоиды» было введено в химию Берцелиусом 1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Это название неудачно, так как «металлоид» в буквальном переводе означает «металлоподобный». Металлы отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии. Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны. Сложные вещества делят на органические и неорганические: органическими принято называть соединения углерода (Простейшие соединения углерода (CO, CС₂, H₂CO₃ и карбонаты, HCN и цианиды, карбиды и некоторые другие) обычно рассматриваются в курсе неорганической химии); все остальные вещества называются неорганическими (иногда минеральными). Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, или бинарные, соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.), либо по химическим свойствам, т. е. по функциям (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, - по их функциональным признакам.

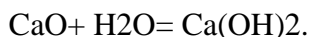
К важнейшим бинарным соединениям относятся соединения элементов с кислородом (оксиды), с галогенами (галогениды или галиды), азотом (нитриды), углеродом (карбиды), а также соединения металлических элементов с водородом (гидриды). Их названия образуются из латинского корня названия более электроотрицательного элемента с окончанием ид и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже, причем в формулах бинарных соединений первым записывается символ менее электроотрицательного элемента. Например, Ag₂O — оксид серебра, OF₂ — фторид кислорода (фтор — более электроотрицательный элемент, чем кислород), KBr — бромид калия, Mg₃N₂ — нитрид магния, CaC₂ — карбид кальция. Название «металлоиды» было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Это название неудачно, так как «металлоид» в буквальном переводе означает «металлоподобный».

К важнейшим исключениям из последнего правила относятся соединения азота с водородом — аммиак NH₃ и гидразин N₂H₄, в которых первым принято записывать символ более электроотрицательного азота, кальция (однако названия водородных соединений неметаллов, обладающих свойствами кислот, образуются по правилам, принятым для кислот, - см. ниже). Если менее электроотрицательный элемент может находиться в разных окислительных состояниях, то после его названия в скобках указывают римскими цифрами степень его окисленности. Так, Cu₂O — оксид меди (I), CuO - оксид меди(II), CO - оксид углерода(II), CO₂ - оксид углерода (IV), SF₆ — фторид серы (VI). Можно также вместо степени окисленности указывать с помощью греческих числительных приставок (моно, ди, три, тетра, пента, гекса и т. д.) число атомов более электроотрицательного элемента в формуле соединения: CO — монооксид углерода (приставку «моно» часто опускают), CO₂ — диоксид углерода, SF₆ — гексафторид серы. По функциональным признакам оксиды подразделяются на

солеобразующие и несолеобразующие (безразличные). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные. Основными

называются оксиды, взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием солей.

Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, основные оксиды образуют основания. Например, оксид кальция CaO реагирует с водой, образуя гидроксид кальция Ca(OH)_2 :



Оксид магния MgO — тоже основной оксид. Он малорастворим в воде, но ему соответствует основание — гидроксид магния Mg(OH)_2 , который можно получить из MgO косвенным путем.

Кислотными называются оксиды, взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, кислотные оксиды образуют кислоты. Так, триоксид серы SO_3 взаимодействует с водой, образуя серную кислоту H_2SO_4 :



Диоксид кремния SiO_2 — тоже кислотный оксид. Хотя он не взаимодействует с водой, ему соответствует кремниевая кислота H_2SiO_3 , которую можно получить из SiO_2 косвенным путем. Один из способов получения кислотных оксидов — отнятие воды от соответствующих кислот. Поэтому кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

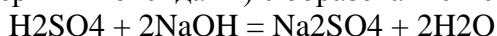
Амфотерными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К таким оксидам относятся, например, Al_2O_3 , ZnO , PbO_2 , Cr_2O_3 .

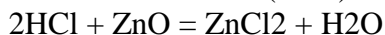
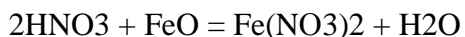
Несолеобразующие оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованием солей. К ним относятся N_2O , NO и некоторые другие оксиды.

Существуют вещества — соединения элементов с кислородом, которые, относясь по составу к классу оксидов, по строению и свойствам относятся к классу солей. К таким веществам принадлежат, в частности, пероксиды металлов — например, пероксид бария BaO_2 . По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты — пероксида (перекиси) водорода H_2O_2 . К солеобразным соединениям относятся и такие вещества, как Pb_2O_3 и Pb_3O_4 .

Среди многоэлементных соединений важную группу составляют гидроксиды — вещества, содержащие гидроксогруппы OH . Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований — NaOH , Ba(OH)_2 и т. п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот — HNO_3 , H_3PO_4 и др.; существуют и амфотерные гидроксиды, способные в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства, — Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 и т. п. Кислотные гидроксиды называются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных гидроксидов составляются из слова «гидроксид» и русского названия элемента в родительном падеже с указанием, если необходимо, степени окисленности элемента (римскими цифрами в скобках). Например, LiOH — гидроксид лития, Fe(OH)_2 — гидроксид железа (II). Растворимые основные гидроксиды называются щелочами; важнейшие щелочи — гидроксид натрия NaOH , гидроксид калия KOH , гидроксид кальция Ca(OH)_2 . К важнейшим классам неорганических соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся кислоты, основания и соли.

Кислотами с позиций теории электролитической диссоциации называются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода. С точки зрения протонной теории кислот и оснований к кислотам относятся вещества, способные отдавать ион водорода, т. е. быть донорами протонов. Наиболее характерное химическое свойство кислот — их способность реагировать с основаниями (а также с основными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:





Кислоты классифицируют по их силе, по основности и по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты. По силе кислоты делятся на сильные и слабые. Важнейшие сильные кислоты — азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 и соляная HCl . По наличию кислорода различают кислородсодержащие кислоты (HNO_3 , H_3PO_4

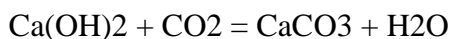
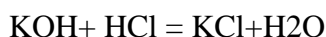
и т. п.) и бескислородные кислоты (HCl , H^+S , HCN и т. п.)

По основности, т. е. по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли, кислоты подразделяют на одноосновные (например, HCl , HNO_3), двухосновные (H_2S , H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т. д. Названия бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN — циан) суффикс о и окончание водород: HCl — хлороводород, H_2Se — селеноводород, HCN — циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисленности, оканчивается на -ная или -овая; например, H_2SO_4 — серная кислота, HClO_4 — хлорная кислота, H_3AsO_4 — мышьяковая кислота. С понижением степени окисленности кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: -оватая (HClO_3 — хлорноватая кислота), -истая (HClO_2 — хлористая кислота), -оватистая (HOCl — хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окисленности, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисленности элемента, получает окончание истая (HNO_3 — азотная кислота, HNO_2 — азотистая кислота). Одному и тому же кислотному оксиду (например, P_2O_5) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO_3 и H_3PO_4). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка мета, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода — приставка орто (HPO_3 — метафосфорная кислота, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей русской числительной приставкой; например, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфорная кислота, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — тетраборная кислота. Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов —O—O—. Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются пероксокислотами (старое название — надкислоты). Названия подобных кислот снабжаются приставкой пероксо- и, если необходимо, русской числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например, H_2SO_5 — пероксосерная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — пероксодисерная кислота.

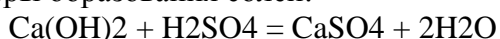


Основаниями с позиций теории электролитической диссоциации являются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов, т. е. основные гидроксиды. Наиболее характерное химическое свойство оснований — их способность взаимодействовать с кислотами (а также с кислотными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:

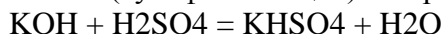


С позиций протонной теории кислот и оснований (§ 87) к основаниям относятся вещества, способные присоединять ионы водорода, т. е. быть акцепторами протонов. С этой точки зрения к основаниям относится, например, аммиак, который, присоединяя протон, образует ион аммония- NH_4^+ . Подобно основным гидроксидам, аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли, например: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В зависимости от числа протонов, которые может присоединить основание, различают однокислотные основания (LiOH , KOH , NH_3 и т. п.), двухкислотные Ba(OH)_2 , Fe(OH)_2 и т. д. По силе основания делятся на сильные и слабые, к сильным основаниям относятся все щелочи.

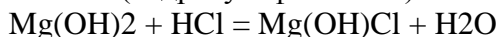
К солям относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов NH_4) или как продукты замещения гидроксогрупп в основном гидроксиде кислотными остатками. При полном замещении получают средние (или нормальные) соли. При неполном замещении водорода кислоты получают кислые соли, при неполном замещении гидроксогрупп основания — основные соли. Ясно, что кислые соли могут быть образованы только кислотами, основность которых равна двум или больше, а основные соли — гидроксидами, содержащими не менее двух гидроксогрупп. Примеры образования солей:



CaSO_4 (сульфат кальция) — нормальная соль;



KHSO_4 (гидросульфат калия) — кислая соль;



Mg(OH)Cl (хлорид гидроксомагния) — основная соль. Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются двойными солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами, — смешанными солями. Примером двойной соли может служить сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы) $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. К смешанным солям относится, например, хлорид-гипохлорит кальция CaCl(OC)l (или CaOCl) — кальциевая соль соляной (HCl) и хлорноватистой (HOCl) кислот.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона состоит из корня латинского наименования кислотообразующего элемента, окончания и, если необходимо, приставки (см. ниже). Для названия катиона используется русское наименование соответствующего металла или группы атомов; при этом, если необходимо, указывают (в скобках римскими цифрами) степень окисленности металла. Анионы бескислородных кислот называются по общему для бинарных соединений правилу, т. е. получают окончание ид. Так, NH_4F — фторид аммония, SnS — сульфид олова (II), NaCN — цианид натрия. Окончания названий кислородсодержащих кислот зависят от степени окисленности кислотообразующего элемента. Для высшей его степени окисленности («...ная» или «...овая» кислота) применяется окончание ат; например, соли азотной кислоты HNO_3 называются нитратами, серной кислоты H_2SO_4 — сульфатами, хромовой кислоты H_2CrO_4 — хроматами. Для более низкой степени окисленности («...листая» кислота) применяется окончание «г»; так, соли азотной кислоты HNO_2 называются нитритами, сернистой кислоты H_2SO_3 — сульфитами. Если элемент образует кислоту, находясь в еще более низкой степени окисленности («...оватистая» кислота), то название аниона этой кислоты получает приставку гипо и окончание ит; например, соли хлорноватистой кислоты HOCl называются гипохлоритами. К названиям

анионов кислот, содержащих несколько атомов кислотообразующего элемента, добавляются греческие числительные приставки, указывающие число этих атомов. Так, соли двусерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ называются дисульфатами, четырехборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — тетраборатами. Названия анионов пероксокислот образуют с помощью приставки пероксо; соли пероксосерной кислоты H_2SO_5 — пероксосульфаты, соли пероксодвусерной кислоты $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_7$ — пероксодисульфаты — и т. д.

Названия кислых и основных солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей. При этом название аниона кислой соли снабжают приставкой гидро, указывающей на наличие незамещенных атомов водорода; если таких атомов два или больше, то их число указывают греческими числительными приставками. Так, Na_2HPO_4 — гидроортофосфат натрия, NaH_2PO_4 — дигидроортофосфат натрия. Аналогично катион основной соли получает приставку гидроксо, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ — хлорид гидроксоалюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — хлорид дигидроксоалюминия. По исторически сложившейся традиции для солей хлорной (HClO_4), йодной (HIO_4) и марганцевой (HMnO_4) кислот применяют названия, отличающиеся от систематических: их называют соответственно перхлоратами, периодатами и перманганатами. Поэтому отличаются от систематических и общеупотребительные названия солей хлорноватой (HClO_3), йодноватой (HIO_3) и марганцевистой (H_2MnO_4) кислот (соответственно — хлораты, иодаты и манганаты).

Ниже приведены названия солей важнейших кислот:

Название кислоты	Формула	Названия средних солей
Азотная	HNO_3	Нитраты
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Борная (ортоборная)	H_3BO_3	Бораты (ортобораты)
Бромоводород	HBr	Бромиды
Иодоводород	HI	Иодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцевая	HMnO_4	Перманганаты
Метафосфорная	HPO_3	Метафосфаты
Мышьяковая	H_3AsO_4	Арсенаты
Мышьяковистая	H_3AsO_3	Арсениты
Ортофосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты (фосфаты)
Двухфосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфаты (пирофосфаты)
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфиты
Фтороводород (плавиковая кислота)	HF	Фториды
Хлороводород (соляная кислота)	HCl	Хлориды
Хлорная	HClO_4	Перхлораты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Циановодород (синильная кислота)	HCN	Цианиды

Тема 3. Строение атома

1. Понятие о квантовой механике

Неорганическая химия изучает свойства химических элементов и их соединений. По современным представлениям **химический элемент** - это совокупность атомов с определенным зарядом ядра. Взаимосвязи химических элементов отражает Периодическая система химических элементов, структура которой тесно связана со строением атомов элементов.

Долгое время знаний о действительном строении атома не было. В конце XIX-начале XX в. было доказано, что атом является сложной частицей, состоящей из более простых (элементарных) частиц. В 1911 г. на основании экспериментальных данных английский физик Э. Резерфорд предложил ядерную модель атома с почти полной концентрацией массы в относительно малом объеме. Ядро атома, состоящее из протонов и нейтронов, имеет положительный заряд. Оно окружено электронами, несущими отрицательный заряд.

Электронное строение атома определяет его свойства, в том числе важнейшую для химии способность атомов образовывать химические соединения. Благодаря малым размерам и большой массе ядро атома можно приближенно считать точечным и покоящимся в центре масс. Обычно в химии детально рассматривают систему электронов, движущихся вокруг ядра.

Описать движение электронов в атоме с позиций классической механики и электродинамики невозможно, так как заряженная частица, двигающаяся по кругу, должна излучать электромагнитные волны, терять энергию и падать на ядро. В 1912 г. датский физик Н. Бор предложил решить эту проблему, выделив для электронов так называемые стационарные орбиты, двигаясь по которым, электрон не излучает энергию. Излучение может происходить лишь при переходе электрона с одной орбиты на другую. Со временем появились новые гипотезы, позволившие более точно представить движение электронов. Матричная механика немецкого физика-теоретика В. Гейзенберга описывала электрон как частицу, а волновая механика австрийского физика-теоретика Э. Шрёдингера - как волну. Эти теории были объединены в квантовой механике, которая в применении к химическим объектам получила свое развитие в квантовой химии.

Квантовомеханическая теория строения атома рассматривает атом как систему микрочастиц, не подчиняющихся законам классической механики. Первые ядерные модели строения атома были похожи на строение Солнечной системы. Однако описать движение электрона так же, как описывается движение планет, оказалось невозможным. С точки зрения квантовой механики, можно говорить лишь об определенном состоянии атома, характеризующемся некоторой энергией, которая, в соответствии с **принципом дискретности**, может измениться только при переходе атома из одного такого состояния в другое.

Кроме того, квантовая механика допускает, что электроны в атоме могут вести себя и как частицы, и как волны (принцип **корпускулярно-волнового дуализма**). И, наконец, согласно **принципу неопределенности** Гейзенберга, невозможно определить траекторию движения электронов в атоме. В настоящее время благодаря методам квантовой механики известно электронное строение всех существующих видов атомов. Атом элемента описывается определенной электронной конфигурацией (электронной формулой), зная которую, можно сделать предположения о химических свойствах этого элемента.

Квантование энергии электрона в атоме

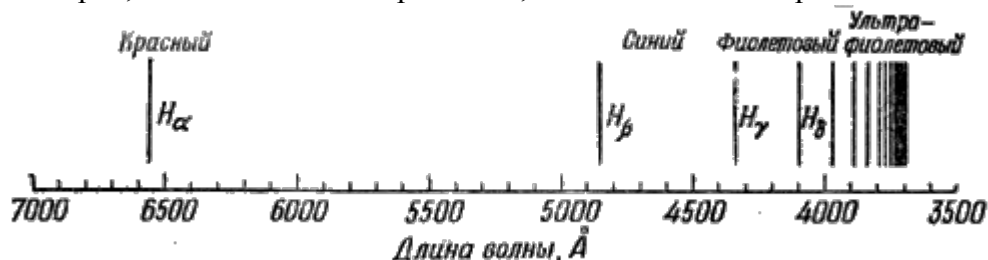
Некоторые физические величины, относящиеся к микрообъектам, изменяются не непрерывно, а скачкообразно. О величинах, которые могут принимать только вполне определенные, то есть дискретные значения (латинское "дискретус" означает разделенный, прерывистый), говорят, что они квантуются.

В 1900 г. немецкий физик М. Планк, изучавший тепловое излучение твердых тел, пришел к выводу, что электромагнитное излучение испускается в виде отдельных порций - **квантов** - энергии. Значение одного кванта энергии равно

$$\Delta E = h\nu,$$

где ΔE - энергия кванта, Дж; ν - частота, с^{-1} ; h - постоянная Планка (одна из фундаментальных постоянных природы), равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Кванты энергии впоследствии назвали **фотонами**.

Идея о квантовании энергии позволила объяснить происхождение линейчатых атомных спектров, состоящих из набора линий, объединенных в серии.



Еще в 1885 г. швейцарский физик и математик И.Я. Бальмер установил, что длины волн, соответствующие определенным линиям в спектре атомов водорода, можно выразить как ряд целых чисел. Предложенное им уравнение, позднее модифицированное шведским физиком Ю.Р. Ридбергом, имеет вид:

$$1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2),$$

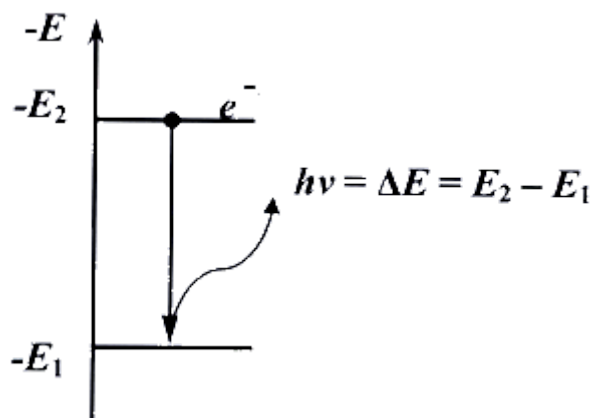
где λ - длина волны, см; R - постоянная Ридберга для атома водорода, равная $1,097373 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, n_1 и n_2 - целые числа, причем $n_1 < n_2$.

Первая квантовая теория строения атома была предложена Н. Бором. Он считал, что в изолированном атоме электроны двигаются по круговым стационарным орбитам, находясь на которых, они не излучают и не поглощают энергию. Каждой такой орбите отвечает дискретное значение энергии.

Переход электрона из одного стационарного состояния в другое сопровождается излучением кванта электромагнитного излучения, частота которого равна

$$\nu = \Delta E / h,$$

где ΔE - разность энергий начального и конечного состояний электрона, h - постоянная Планка.



Дискретность энергии электрона является важнейшим принципом квантовой механики. Электроны в атоме могут иметь лишь строго определенные значения энергии. Им разрешен переход с одного уровня энергии на другой, а промежуточные состояния запрещены.

Двойственная природа электрона

В классической механике рассматривается два вида движения: **движение тела** с локализацией перемещающегося объекта в каждой точке траектории в определенный момент времени и **движение волны**, делокализованной в пространстве среды. Для

микрообъектов такое разграничение движения невозможно. Эту особенность движения называют корпускулярно-волновым дуализмом.

Корпускулярно-волновой дуализм - способность микрочастицы, обладающей массой, размерами и зарядом, одновременно проявлять и свойства, характерные для волн, например, способность к дифракции. В зависимости от того, какие свойства частиц изучаются, они проявляют либо одни, либо другие свойства. Автором идеи корпускулярно-волнового дуализма стал А. Эйнштейн, который предложил рассматривать кванты электромагнитного излучения - фотоны - как движущиеся со скоростью света частицы, имеющие нулевую массу покоя. Их энергия равна

$$E = mc^2 = h\nu = hc / \lambda,$$

где m - масса фотона, c - скорость света в вакууме, h - постоянная Планка, ν - частота излучения, λ - длина волны.

В 1924 г. французский физик Л. де Бройль предположил, что корпускулярно-волновыми свойствами обладает не только фотон, но и любая другая частица, движущаяся со скоростью v . Он получил уравнение, связывающее скорость движения частицы с длиной волны производимого ей электромагнитного излучения (уравнение де Бройля):

$$\lambda = h / mv,$$

где m - масса частицы, v - ее скорость, h - постоянная Планка; величина λ получила название **длины волны де-Бройля**. Для объектов, обладающих сравнительно большой массой, волновые свойства обнаружить не удастся. Так, для тела массой 1 г, летящего со скоростью 1 м/с, длина волны де-Бройля имеет порядок $1 \cdot 10^{-30}$ м, что на 15 порядков меньше размера ядра атома, и не поддается измерению. В то же время для нейтрона массой около $1,7 \cdot 10^{-27}$ кг, движущегося со скоростью 500 м/с, длина волны де Бройля составляет уже примерно $1 \cdot 10^{-9}$ м. Этой величиной пренебрегать уже нельзя.

Гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально. В 1927 г. американские физики К. Дэвиссон и Л. Джермер и независимо от них англичанин Дж.-П. Томсон обнаружили дифракцию электронов на кристалле никеля.

Соотношение неопределенностей Гейзенберга

В 1927 г. немецкий физик-теоретик В. Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности, заключающийся в принципиальной невозможности одновременно точно определить положение микрочастицы в пространстве и ее импульс:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h / 2\pi,$$

где $\Delta p_x = m \Delta v_x$ - неопределенность (ошибка в определении) импульса микрообъекта по координате x ; Δx - неопределенность (ошибка в определении) положения микрообъекта по этой координате.

Таким образом, чем точнее определена скорость, тем меньше известно о местоположении частицы, и наоборот.

Поэтому для микрочастицы становится неприемлемым понятие о траектории движения, поскольку оно связано с конкретными координатами и импульсом частицы. Можно лишь говорить о вероятности обнаружить ее какой-то областях пространства.

Произошел переход от "орбит движения" электронов, введенных Бором, к понятию **орбитали** - области пространства, где вероятность пребывания электронов максимальна.

2. Электрон в атоме водорода

Наиболее удобным методом описания электронного строения атома оказалось решение волнового уравнения Шрёдингера. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Уравнение Шрёдингера

Волновое уравнение было предложено в 1926 г. немецким физиком Э. Шрёдингером (1887-1961) для описания состояния электрона в атоме водорода. Он объединил математические выражения для колебательных процессов и уравнение де

Бройля и получил следующее линейное дифференциальное однородное уравнение:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0$$

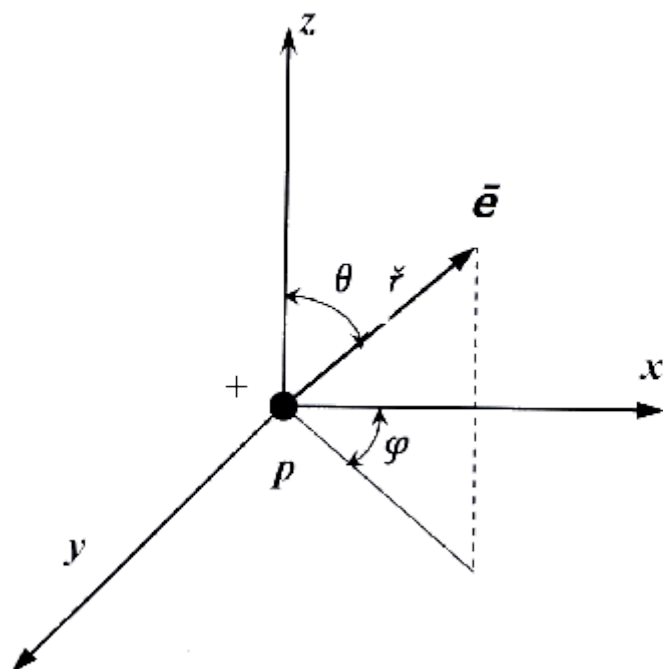
где ψ - волновая функция (аналог амплитуды для волнового движения в классической механике), которая характеризует движение электрона в пространстве как волнообразное возмущение; x, y, z - координаты, m - масса покоя электрона, h - постоянная Планка, E - полная энергия электрона, E_p - потенциальная энергия электрона.

Решениями уравнения Шрёдингера являются волновые функции. Для одноэлектронной системы (атома водорода) выражение для потенциальной энергии электрона имеет простой вид:

$$E_p = -e^2 / r,$$

где e - заряд электрона, r - расстояние от электрона до ядра. В этом случае уравнение Шрёдингера имеет точное решение.

$$\psi(x, y, z) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$



Чтобы решить волновое уравнение, надо разделить его переменные. Для этого заменяют декартовы координаты x, y, z на сферические r, θ, φ . Тогда волновую функцию можно представить в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(x, y, z) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

Функцию $R(r)$ называют радиальной составляющей волновой функции, а $\Theta(\theta) \Phi(\varphi)$ - ее угловыми составляющими.

В ходе решения волнового уравнения вводятся целые числа - так называемые **квантовые числа** (главное n , орбитальное l и магнитное m_l). Функция $R(r)$ зависит от n и l , функция $\Theta(\theta)$ - от l и m_l , функция $\Phi(\varphi)$ - от m_l .

Геометрическим образом одноэлектронной волновой функции является **атомная орбиталь**. Она представляет собой область пространства вокруг ядра атома, в которой высока вероятность обнаружения электрона (обычно выбирают значение вероятности 90-95%). Это слово происходит от латинского "*орбита*" (путь, колея), но имеет другой смысл, не совпадающий с понятием траектории (пути) электрона вокруг атома,

предложенным Н. Бором для планетарной модели атома. Контур атомной орбитали - это графическое отображение волновой функции, полученной при решении волнового уравнения для одного электрона.

Квантовые числа

Квантовые числа, возникающие при решении волнового уравнения, служат для описания состояний квантово-химической системы. Каждая атомная орбиталь характеризуется набором из трех квантовых чисел: главного n , орбитального l и магнитного m_l .

Главное квантовое число n характеризует энергию атомной орбитали. Оно может принимать любые положительные целочисленные значения. Чем больше значение n , тем выше энергия и больше размер орбитали. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода дает следующее выражение для энергии электрона:

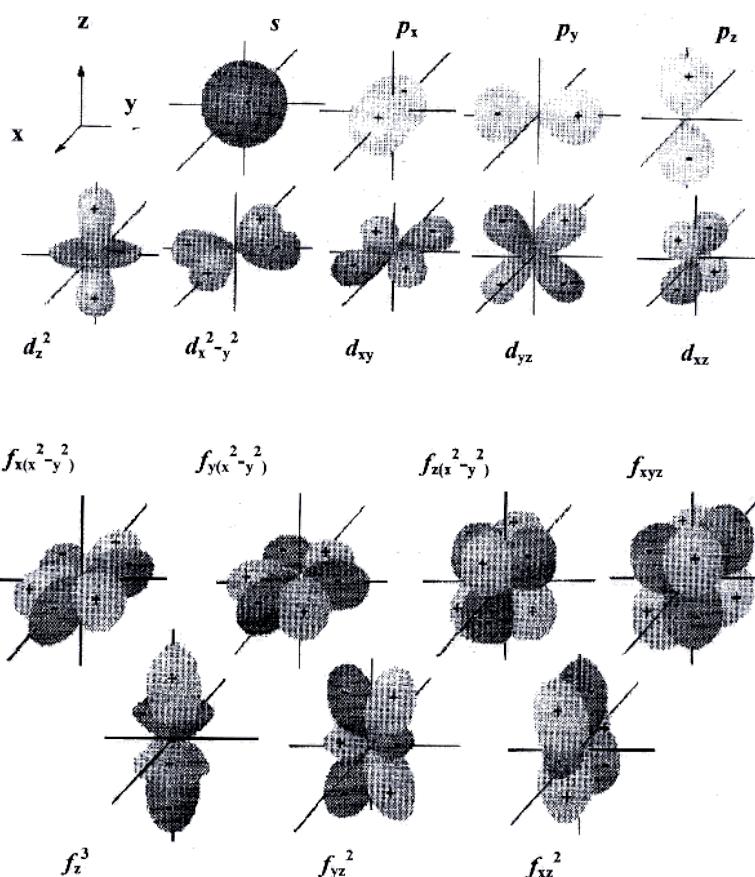
$$E = -2\pi^2 m e^4 / n^2 h^2 = -1312,1 / n^2 \text{ (кДж/моль)}$$

Таким образом, каждому значению главного квантового числа отвечает определенное значение энергии электрона. Уровни энергии с определенными значениями n иногда обозначают буквами $K, L, M, N...$ (для $n = 1, 2, 3, 4...$).

Орбитальное квантовое число l характеризует энергетический подуровень. Атомные орбитали с разными орбитальными квантовыми числами различаются энергией и формой. Для каждого n разрешены целочисленные значения l от 0 до $(n-1)$. Значения $l = 0, 1, 2, 3...$ соответствуют энергетическим подуровням s, p, d, f .

E	$E = 0$	$n = \infty$
	$E_4 = -82,0$	$n=4$
	$E_3 = -145,8$	$n=3$
	$E_2 = -328$	$n=2$
	$E_1 = -1312,1$	$n=1$

Форма s -орбиталей сферическая, p -орбитали напоминают гантели, d - и f -орбитали имеют более сложную форму.



Магнитное квантовое число m_l отвечает за ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Для каждого значения l магнитное квантовое число m_l может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$ (всего $2l + 1$ значений). Например, p -орбитали ($l = 1$) могут быть ориентированы тремя способами ($m_l = -1, 0, +1$).

Электрон, занимающий определенную орбиталь, характеризуется тремя квантовыми числами, описывающими эту орбиталь и четвертым квантовым числом (**спиновым**) m_s , которое характеризует спин электрона - одно из свойств (наряду с массой и зарядом) этой элементарной частицы. **Спин** - собственный магнитный момент количества движения элементарной частицы. Хотя это слово по-английски означает "вращение", спин не связан с каким-либо перемещением частицы, а имеет квантовую природу. Спин электрона характеризуется спиновым квантовым числом m_s , которое может быть равно $+1/2$ и $-1/2$.

Квантовые числа для электрона в атоме:

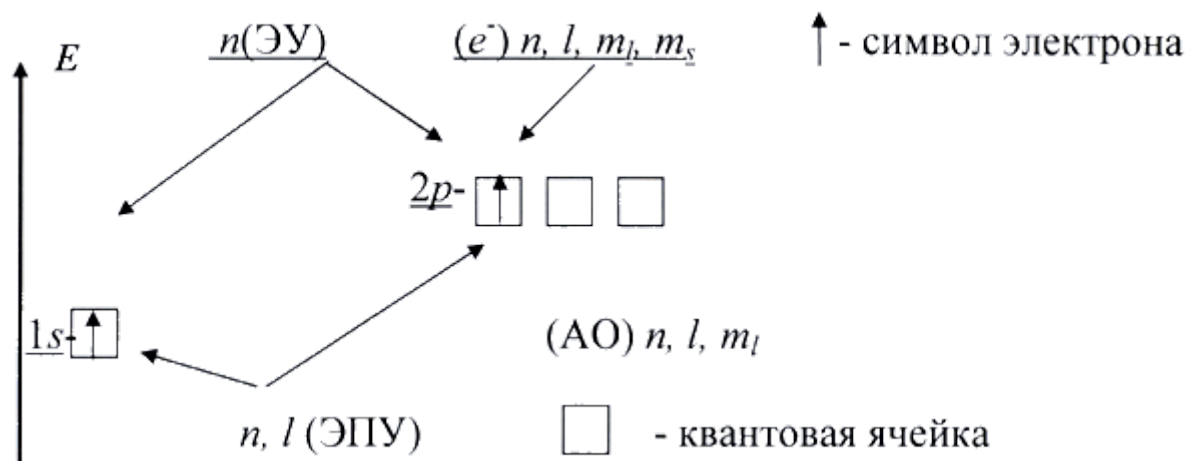
главное квантовое число	
орбитальное квантовое число	
магнитное квантовое число	l
спиновое квантовое число	s

Энергетические уровни и подуровни

Совокупность состояний электрона в атоме с одним и тем же значением n называют **энергетическим уровнем**. Число уровней, на которых находятся электроны в основном состоянии атома, совпадает с номером периода, в котором располагается элемент. Номера этих уровней обозначают цифрами: 1, 2, 3, ... (реже - буквами K, L, M, \dots).

Энергетический подуровень - совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одними и теми же значениями квантовых чисел n и l . Подуровни обозначают буквами: $s, p, d, f...$ Первый энергетический уровень имеет один подуровень, второй - два подуровня, третий - три подуровня и так далее.

Если на схеме орбитали обозначить в виде ячеек (квадратных рамок), а электроны - в виде стрелок (\uparrow или \downarrow), то можно увидеть, что главное квантовое число характеризует энергетический уровень (ЭУ), совокупность главного и орбитального квантовых чисел - энергетический подуровень (ЭПУ), совокупность главного, орбитального и магнитного квантовых чисел - **атомную орбиталь**, а все четыре квантовые числа - электрон.



Каждой орбитали отвечает определенная энергия. Обозначение орбитали включает номер энергетического уровня и букву, отвечающую соответствующему подуровню: $1s, 3p, 4d$ и т.п. Для каждого энергетического уровня, начиная со второго, возможно существование трех равных по энергии p -орбиталей, расположенных в трех взаимно перпендикулярных направлениях. На каждом энергетическом уровне, начиная с третьего, имеется пять d -орбиталей, имеющих более сложную четырехлепестковую форму. Начиная с четвертого энергетического уровня, появляются еще более сложные по форме f -орбитали; на каждом уровне их семь. Атомную орбиталь с распределенным по ней зарядом электрона нередко называют электронным облаком.

Электронная плотность

Пространственное распределение заряда электрона называется электронной плотностью. Исходя из того, что вероятность нахождения электрона в элементарном объеме dV равна $|\psi|^2 dV$, можно рассчитать функцию радиального распределения электронной плотности.

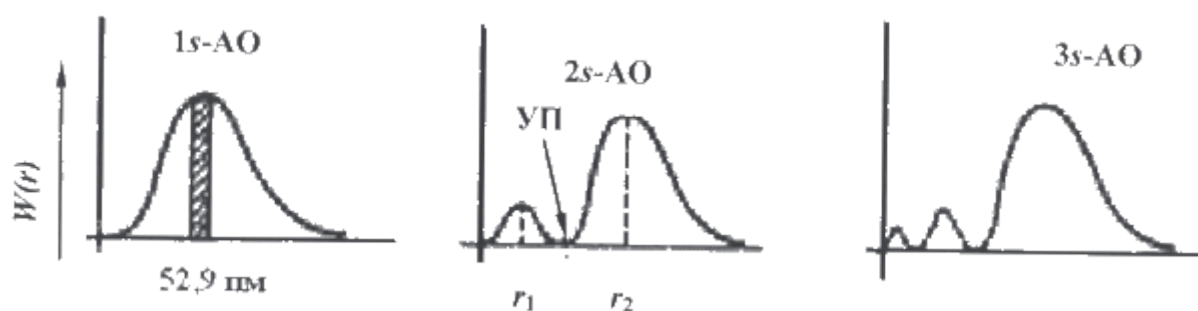
Если за элементарный объем принять объем шарового слоя толщиной dr на расстоянии r от ядра атома, то

$$dV = 4\pi r^2 dr,$$

а функция радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме (вероятности электронной плотности), равна

$$W_r = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr$$

Она представляет собой вероятность обнаружения электрона в сферическом слое толщиной dr на определенном расстоянии слоя от ядра атома.



Для 1s-орбитали вероятность обнаружения электрона максимальна в слое, находящемся на расстоянии 52,9 нм от ядра. По мере удаления от ядра атома вероятность обнаружения электрона приближается к нулю. В случае 2s-орбитали на кривой появляются два максимума и узловая точка, где вероятность обнаружения электрона равна нулю. В общем случае для орбитали, характеризующейся квантовыми числами n и l , число узлов на графике функции радиального распределения вероятности равно $(n - l - 1)$.

3. Многоэлектронные атомы

Точное решение уравнения Шредингера удастся найти лишь в редких случаях, например, для атома водорода и гипотетических одноэлектронных ионов, таких как He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} . Атом следующего за водородом элемента - гелия - состоит из ядра и двух электронов, каждый из которых притягивается к обоим ядрам и отталкивается от другого электрона. Уже в этом случае волновое уравнение не имеет точного решения.

Поэтому большое значение имеют различные приближенные методы. С помощью таких методов удалось установить электронное строение атомов всех известных элементов. Эти расчеты показывают, что орбитали в многоэлектронных атомах не сильно отличаются от орбиталей атома водорода (эти орбитали называют водородоподобными). Главное отличие - некоторая сжатость орбиталей из-за большего заряда ядра. Кроме того, для многоэлектронных атомов найдено, что для каждого **энергетического уровня** (при данном значении главного квантового числа n) происходит расщепление на **подуровни**. Энергия электрона зависит уже не только от n , но и от орбитального квантового числа l . Она увеличивается в ряду s-, p-, d-, f-орбиталей (рис. 7).

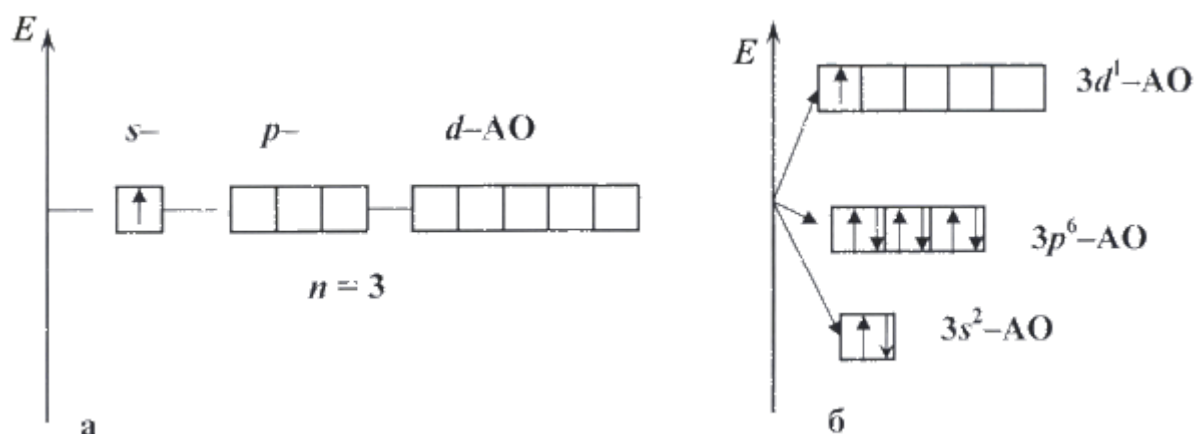


Рис. 7

Для высоких энергетических уровней различия в энергиях подуровней достаточно велики, так что один уровень может проникать в другой, например

$$6s < 5d \approx 4f < 6p.$$

Заселение атомных орбиталей для многоэлектронного атома в основном (то есть энергетически наиболее выгодном) состоянии происходит в соответствии с определенными правилами.

Принцип минимума энергии

Принцип **минимума энергии** определяет порядок заселения атомных орбиталей, имеющих различные энергии. Согласно принципу минимума энергии, электроны

занимают в первую очередь орбитали, имеющие наименьшую энергию. Энергия подуровней растет в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d...$$

Атом водорода имеет один электрон, который может находиться на любой орбитали. Однако, в основном состоянии он должен занимать 1s-орбиталь, имеющую самую низкую энергию.

В атоме калия последний девятнадцатый электрон может заселить либо 3d-, либо 4s-орбиталь. В соответствии с принципом минимума энергии, электрон занимает 4s-орбиталь, что подтверждается экспериментом.

Следует обратить внимание на неопределенность записи $4f \approx 5d$ и $5f \approx 6d$. Оказалось, что у одних элементов более низкую энергию имеет 4f-подуровень, а у других - 5d-подуровень. То же самое наблюдается для 5f- и 6d-подуровней.

Принцип Паули

Принцип Паули, который часто называют еще принципом запрета, ограничивает число электронов, которые могут находиться на одной орбитали. Согласно принципу Паули, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа). Поэтому в атоме не должно быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l, m_s).

Атом лития имеет три электрона. Орбиталь с самой низкой энергией - 1s-орбиталь - может быть заселена лишь двумя электронами, причем у этих электронов должны быть разные спины. Если обозначать спин $+1/2$ стрелкой, направленной вверх, а спин $-1/2$ - стрелкой, направленной вниз, то два электрона с противоположными (**антипараллельными**) спинами на одной орбитали можно схематически представить так:



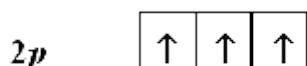
Третий электрон в атоме лития должен занимать орбиталь, следующую по энергии за самой низкой орбиталью, то есть 2s-орбиталь.

Правило Гунда

Правило Гунда (Хунда) определяет порядок заселения электронами орбиталей, имеющих одинаковую энергию. Оно было выведено немецким физиком-теоретиком Ф. Гундом (Хундом) в 1927 г. на основе анализа атомных спектров.




Согласно правилу Гунда, заселение орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому подуровню, начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заселение орбиталей парами электронов с противоположными спинами. В результате суммарный спин (и сумма спиновых квантовых чисел) всех электронов в атоме будет максимальным.

Например, атом азота имеет три электрона, находящиеся на 2p-подуровне. Согласно правилу Гунда, они должны располагаться поодиночке на каждой из трех 2p-орбиталей. При этом все три электрона должны иметь параллельные спины:



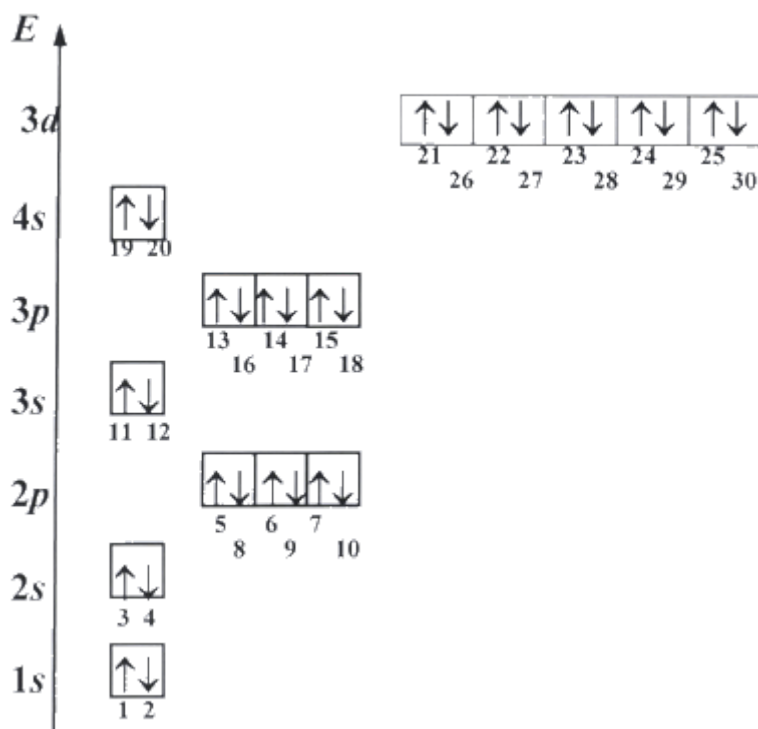
Электронные конфигурации атомов

Схематическое изображение орбиталей с учетом их энергии называется энергетическая диаграммой атома. Она отражает взаимное расположение уровней и подуровней энергии.

На схеме орбитали обозначают в виде ячеек: , а электроны - в виде стрелок:  или 

Электрон может занять любую свободную орбиталь, но, согласно принципу минимума энергии, всегда предпочитает ту орбиталь, у которой энергия ниже. Принцип запрета Паули ограничивает число электронов на каждой орбитали. Поэтому в одной ячейке (на атомной орбитали) может быть только один или два электрона. На каждом s -подуровне (одна орбиталь) могут находиться два электрона, на каждом p -подуровне (три орбитали) - шесть электронов, на каждом d -подуровне (пять орбиталей) - десять электронов. Правило Гунда определяет порядок заселения орбиталей с одинаковой энергией.

Таким образом, можно получить последовательность заселения атомных орбиталей электронами:



Действуя с помощью принципа минимума энергии, принципа Паули и правила Гунда, можно определить порядок заселения орбиталей электронами и построить электронную формулу любого элемента.

n	l	АО	m_l	Энергетические подуровни	Максимальное число электронов на энергетическом уровне
1	0	1s	0	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	2
2	0	2s	0	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	8
	1	2p	-1, 0, 1	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	
3	0	3s	0	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	18
	1	3p	-1, 0, 1	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$	

Электронная конфигурация (формула) атома - распределение электронов по орбиталям в основном (невозбужденном) состоянии этого атома и его ионов: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots$. Число электронов на орбиталях данного подуровня указывается в верхнем индексе справа от буквы, например $3d^5$ - это 5 электронов на 3d-подуровне.

Для краткости записи электронной конфигурации атома вместо орбиталей, полностью заселенных электронами, иногда записывают символ благородного газа, имеющего соответствующую электронную формулу:

- $\square 1s^2 = [\text{He}]$
- $\square 1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$
- $\square 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$

Например, электронная формула атома хлора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, или $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$. За скобки вынесены валентные электроны, принимающие участие в образовании химических связей.

Для больших периодов (особенно шестого и седьмого) построение электронных конфигураций атомов имеет более сложный характер. Например, 4f-электрон появляется не в атоме лантана, а в атоме следующего за ним церия. Последовательное заполнение 4f-подуровня прерывается в атоме гадолиния, где имеется 5d-электрон.

4. Магнитные и энергетические характеристики атома

От строения атома зависит его радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и другие параметры атома. Электронные оболочки атомов определяют оптические, электрические, магнитные, а главное - химические свойства атомов и молекул, а также большинство свойств твердых тел.

Магнитные характеристики атома

Электрон обладает собственным **магнитным моментом**, который квантуется по направлению параллельно или противоположно приложенному магнитному полю. Если два электрона, занимающие одну орбиталь, имеют противоположно направленные спины (согласно принципу Паули), то они гасят друг друга. В этом случае говорят, что электроны **спаренные**. Атомы, имеющие только спаренные электроны, выталкиваются из магнитного поля. Такие атомы называются **диамагнитными**. Атомы, имеющие один или

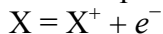
несколько неспаренных электронов, втягиваются в магнитное поле. Они называются диамагнитными.

Магнитный момент атома, характеризующий интенсивность взаимодействия атома с магнитным полем, практически пропорционален числу неспаренных электронов.

Особенности электронной структуры атомов различных элементов отражаются в таких энергетических характеристиках, как энергия ионизации и сродство к электрону.

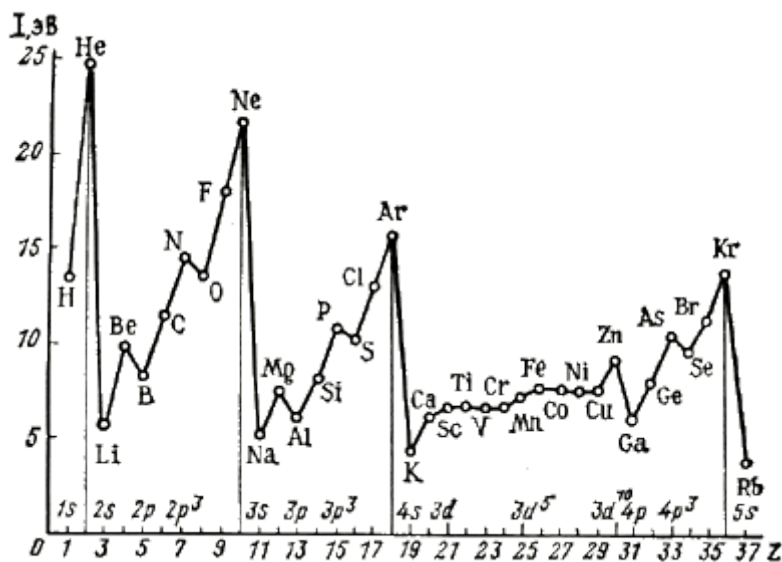
Энергия ионизации

Энергия (потенциал) ионизации атома E_i - минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечность в соответствии с уравнением



Ее значения известны для атомов всех элементов Периодической системы. Например, энергия ионизации атома водорода соответствует переходу электрона с $1s$ -подуровня энергии ($-1312,1$ кДж/моль) на подуровень с нулевой энергией и равна $+1312,1$ кДж/моль.

В изменении первых потенциалов ионизации, соответствующих удалению одного электрона, атомов явно выражена периодичность при увеличении порядкового номера атома:



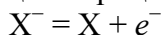
При движении слева направо по периоду энергия ионизации, вообще говоря, постепенно увеличивается, при увеличении порядкового номера в пределах группы - уменьшается. Минимальные первые потенциалы ионизации имеют щелочные металлы, максимальные - благородные газы.

Для одного и того же атома вторая, третья и последующие энергии ионизации всегда увеличиваются, так как электрон приходится отрывать от положительно заряженного иона. Например, для атома лития первая, вторая и третья энергии ионизации равны 520,3, 7298,1 и 11814,9 кДж/моль, соответственно.

Последовательность отрыва электронов - обычна обратная последовательности заселения орбиталей электронами в соответствии с принципом минимума энергии. Однако элементы, у которых заселяются d -орбитали, являются исключениями - в первую очередь они теряют не d -, а s -электроны.

Сродство к электрону

Сродство атома к электрону A_e - способность атомов присоединять добавочный электрон и превращаться в отрицательный ион. Мерой сродства к электрону служит энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при этом. Сродство к электрону равно энергии ионизации отрицательного иона X^- :



Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов. Например, для атома фтора присоединение электрона сопровождается выделением 327,9 кДж/моль

энергии. Для ряда элементов сродство к электрону близко к нулю или отрицательно, что значит отсутствие устойчивого аниона для данного элемента.

Обычно сродство к электрону для атомов различных элементов уменьшается параллельно с ростом энергии их ионизации. Однако для некоторых пар элементов имеются исключения:

Э лемент	E_i , кДж/моль	A_e , кДж/моль
F	1681	-238
C I	1251	-349
N	1402	7
P	1012	-71
O	1314	-141
S	1000	-200

Объяснение этому можно дать, основываясь на меньших размерах первых атомов и большем электрон-электронном отталкивании в них.

Электроотрицательность

Электроотрицательность характеризует способность атома химического элемента смещать в свою сторону электронное облако при образовании химической связи (в сторону элемента с более высокой электроотрицательностью). Американский физик Малликен предложил определять электроотрицательность как среднеарифметическую величину между потенциалом ионизации и сродством к электрону:

$$\chi = 1/2 (E_i + A_e)$$

Трудность применения такого способа состоит в том, что значения сродства к электрону известны не для всех элементов.

Л. Полинг рекомендовал другой способ определения электроотрицательности. Он принял электроотрицательность фтора равной 4 (наибольшее значение), для цезия χ принимает наименьшее значение.

Электроотрицательность в количественном отношении представляет собой приближенную величину, поскольку она зависит от того, в состав какого конкретного соединения входит данный атом.

В настоящее время предложено около 20 различных шкал электроотрицательности, среди которых одна из самых распространенных - шкала Олреда - Рохова (см. Приложение).

5. Периодический закон

Классификация химических элементов основана на их свойствах и свойствах их соединений. Химические свойства очень сложны и многообразны, поэтому все попытки классифицировать элементы, исходя только из химических свойств образуемых ими веществ, оказывались неудачными. Только привлечение характеристики, лежащей вне области химии - относительного атомного веса элементов - стало первым шагом для создания стройной системы химических элементов.

Понятие атомного веса ввел на рубеже XVIII и XIX веков Дж. [Дальтон](#). К этому времени были известны десятки химических элементов. Однако химикам не удавалось продвинуться в их классификации дальше, чем разделение элементов на металлы и неметаллы, причем признаками этих классов элементов служили скорее физические свойства образованных ими простых веществ, чем химические. И все же для некоторых элементов наблюдалось явное сходство химических свойств. Похожими друг на друга были соединения натрия и калия (тогда еще не полученных в чистом виде), хлора и фтора.

За первую половину XIX века химики открыли 25 новых химических элементов. В течение короткого времени были выделены платиновые металлы, получены в чистом виде щелочные и щелочноземельные металлы. К середине XIX века число известных элементов приблизилось к шестидесяти. Многие химики пытались найти связь между химическими свойствами и атомным весом давно известных и вновь открытых элементов. Однако создать естественную систему химических элементов удалось лишь Д.И. Менделееву.

Доменделеевская систематизация элементов

Первую успешную попытку систематизации химических элементов предпринял немецкий химик И.В. Рихтер. Он обратил внимание, что для классификации элементов может служить такое постоянное свойство простых веществ как атомная масса. В книге "Начала стехиометрии или способ измерения химических элементов", опубликованной в 1793 г., он расположил металлы, обладающие близкими свойствами (натрий и калий; магний, кальций, стронций и барий) в ряд по возрастанию их атомных масс. Хотя эти элементы еще не были выделены в свободном состоянии, однако их соединения были хорошо изучены, а атомные массы - измерены. При таком расположении элементов стало видно, что атомная масса калия, равная 39, больше атомной массы натрия, равной 23, на 16 единиц массы.

Так же различаются и атомные массы кальция (40) и магния (24). И хотя массы атомов кальция и стронция различались на большую величину, впервые была отмечена определенная закономерность, связывающая химические свойства элементов и массу атома, не имеющую отношения к химической активности.

Объединив в 1817 году в особую группу щелочноземельные элементы (кальций - стронций - барий), немецкий химик И. Дёберейнер обнаружил, что массы среднего из трех химических элементов, близких по физическим и химическим свойствам, равна, примерно, среднему арифметическому атомных масс двух других элементов. Через 12 лет в разговоре со своим другом, известным поэтом и философом Иоганном Гёте, Дёберейнер вспомнил об этой особенности элементов. Он обнаружил еще три ряда сходных по свойствам элементов: **литий - натрий - калий; сера - селен - теллур** и **хлор - бром - иод**. Дёберейнер назвал такие группы элементов триадами. У недавно открытого брома из последней триады не была еще известна атомная масса. Ее Дёберейнер определил, используя свое правило. Если у хлора и иода атомные массы равны соответственно 35,5 и 127, то у брома она должна быть равной $(35,5 + 127)/2 = 81,2$, что близко к экспериментальному значению атомной массы брома.

В изданном в 1849 году учебнике "Основания чистой химии", русский химик Г.И. Гесс, получивший известность как основатель термохимии, рассмотрел четыре группы известных тогда элементов-неметаллов, имевших большое сходство в химических свойствах: **углерод – бор – кремний; азот – фосфор – мышьяк; сера – селен – теллур** и **хлор – бром – иод**.

Гесс не считал свою систему идеальной и законченной. Он писал: "Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с распространением наших сведений она может усовершенствоваться". Считается, что именно Гесс впервые ввел в употребление понятие "группа элементов". Он правильно определил состав большинства групп неметаллов, которые почти без изменения вошли в периодическую систему Д.И. Менделеева. Лишь бор пришлось исключить из группы углерода и объединить в одну группу с алюминием, индием и таллием, в которую позднее был добавлен галлий.

Один из важных шагов к созданию Периодической системы - спираль Шанкуртуа. Она стала первой попыткой упорядочить в виде таблицы известное к тому времени множество химических элементов. Пытаясь, как и другие химики, найти основу для их классификации, французский ученый А. Бегие де Шанкуртуа высказал предположение, что "свойства элементов являются функцией чисел". В 1862 году он предложил для

систематизации химических элементов оригинальную пространственную схему. Шанкуртуа выдвинул идею спирального расположения элементов в зависимости от их атомных масс. В своем сочинении "Земная спираль" он сгруппировал элементы по спирали вокруг цилиндра в порядке возрастания их масс. Оказалось, что через 16 единиц атомной массы появляются близкие по химическим свойствам элементы. В спирали Шанкуртуа они находятся на одной вертикальной линии, образующей цилиндр, на который накручивается эта спираль (рисунок). Однако идея расположения элементов на оси "земного винта" не привлекла внимания его современников. Не знал о ней и Д.И. Менделеев.

В 1865 г. английский химик Дж. Ньюлендс предложил "закон октав". На основе этого закона он составил таблицу, в которой близкие по свойствам элементы (каждый из которых впервые получил порядковый номер), как и близкие по звуку ноты в музыкальной октаве, повторялись через семь номеров.

Доклад Ньюлендса на заседании Лондонского химического общества был встречен равнодушно. Один из профессоров спросил Ньюлендса, не пробовал ли он расположить элементы в таблице в алфавитном порядке и не заметил ли он при таком расположении каких-либо закономерностей.

Журнал общества отверг статью Ньюлендса, в которой он излагал содержание своего доклада. Тем не менее в 1887 году руководители Лондонского химического общества присудили Ньюлендсу медаль имени Дэви "за открытие периодического закона" - спустя пять лет после того, как этой же медалью с аналогичной формулировкой был награжден Д.И. Менделеев.

Начало таблицы Ньюлендса

. H	. F	5. Cl	22 . Co, Ni
. Si	. Na	6. K	23 . Rb, Cs
. Be	0. Mg	7. Ca	24 . Zn
. B	1. Al	8. Cr	25 . Y
. C	2. Si	9. Ti	26 . In
. N	3. P	0. Mn	27 . As
. O	4. S	1. Fe	28 . Se

В 1864 году немецкий химик Л.-Ю. Мейер в своей книге "Современные теории химии и их значения для химической статистики" привел таблицу, в которой элементы были расположены в порядке увеличения их атомных масс. В эту таблицу Мейер поместил всего 27 элементов. Пытаясь сопоставить в общей системе группы сходных химических элементов, он не сделал никаких теоретических выводов и обобщений из этого сопоставления.

Только в 1870 году после обнародования Д.И. Менделеевым Периодического закона и периодической системы химических элементов, Мейер опубликовал статью, где привел общую схему химических элементов, которая была, по его словам, "в существенном идентична с данной Менделеевым". Статья содержала удачную иллюстрацию Периодического закона в виде зависимости атомных объемов от атомных весов. Отвечая на попытки Мейера оспорить приоритет открытия Периодического закона, Менделеев

писал: "Лотар Мейер раньше меня не имел в виду периодического закона, а после меня нового ничего к нему не прибавил".

Таблица Мейера

				i	e
				a	g
i			l		a
	s	e	r	b	r
n	b	e		s	a
b	i				

Открытие Периодического закона Д.И. Менделеевым

Периодический закон был открыт Д.И. Менделеевым в ходе работы над текстом учебника "Основы химии", когда он столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. К середине февраля 1869 года, обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что между свойствами и атомными массами элементов существует какая-то закономерность. Первым шагом к появлению Периодического закона стала таблица "Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве".

Позднее Д.И. Менделеев сформулировал сам закон: **"Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса"**.

Положив в основу своего закона сходство элементов и их соединений, Менделеев не стал слепо следовать принципу возрастания атомных масс. Он учитывал, что для некоторых элементов атомные массы могли быть определены недостаточно точно. Но даже в современной Периодической системе известны некоторые исключения в порядке возрастания масс атомов, что связано с особенностями изотопного состава элементов:

Cl – 35,5	Ar – 39,9	K – 39,1
Fe – 55,8	Co – 58,9	N i – 58,7
Sb – 121,8	Te – 127,6	I – 126,9

Кроме того, Менделеев оставил пустые места для еще не открытых элементов, которые были заполнены в последующие десятилетия, что лишний раз подтвердило правильность Периодического закона и Периодической системы элементов.

Каждому элементу в Периодической системе Д.И. Менделеевым был присвоен порядковый номер, исходя из увеличения атомной массы. С развитием теории строения атома был выявлен физический смысл порядкового номера. После того, как Э. Резерфорд предложил ядерную модель строения атома, юрист из Голландии А.И. Ван ден Брук (1870-1926), всю жизнь интересовавшийся проблемами физики и радиохимии, предположил, что "каждому элементу должен соответствовать внутренний заряд, соответствующий его порядковому номеру". В том же 1913 г. гипотеза Ван ден Брука была подтверждена английским физиком Г. Мозли (1887-1915) на основе

рентгеноспектральных исследований. А в 1920 году ученик Резерфорда - Дж. Чедвик (1891-1974) - экспериментально определил заряды ядер атомов меди, серебра и платины. Так было показано, что порядковый номер элемента совпадает с зарядом его ядра.

Менделеев открыл Периодический закон, ничего не зная о строении атома. После того, как было доказано ядерное строение атома и равенство порядкового номера элемента заряду ядра его атома, Периодический закон получил новую формулировку: **"Свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра"**. Заряд ядра атома определяет число электронов. Электроны определенным образом заселяют атомные орбитали, причем строение внешней электронной оболочки периодически повторяется, что выражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Периодический закон не имеет количественного математического выражения в виде уравнения или формулы. Формой отображения Периодического закона является таблица - **периодическая система химических элементов**.

Структура периодической системы элементов

Периодическая система химических элементов - естественная классификация химических элементов, являющаяся табличным выражением периодического закона Д.И. Менделеева. Пробразом Периодической системы химических элементов послужила таблица, составленная Д.И. Менделеевым 1 марта 1869 г. В 1870 г. В 1870 г. Менделеев назвал систему естественной, а в 1871 г. - периодической.

Число элементов в современной Периодической системе почти вдвое больше, чем было известно 60-х годах XIX в. (на сегодняшний день - 113), однако ее структура со времен Менделеева почти не изменилась. Хотя за всю историю Периодической системы было опубликовано более 50 различных вариантов ее изображения, наиболее популярными являются предложенные Менделеевым короткопериодная и длиннопериодная формы.

Главный принцип построения Периодической системы - выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. Современная Периодическая система состоит из 7 периодов (седьмой период должен закончиться 118-м элементом). Короткопериодный вариант Периодической системы содержит 8 групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на группу А (главную) и группу Б (побочную). В длиннопериодном варианте Периодической системы - 18 групп, имеющих те же обозначения, что и в короткопериодном. Элементы одной группы имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов и проявляют определенное химическое сходство.

Номер группы в Периодической системе определяет число валентных электронов атомах элементов. При этом в группах, обозначенных буквой А, содержатся элементы, в которых идет заселение *s*- и *p*-подуровней - *s*-элементы (IA- и IIA-группы) и *p*-элементы (IIIА-VIIА-группы), а в группах, обозначенной буквой Б, находятся элементы, в которых заселяются *d*-подуровни - *d*-элементы. Поскольку в каждом большом периоде должно находиться по 10 *d*-элементов (у которых заполняются пять *d*-орбиталей), то Периодическая система должна содержать 10 соответствующих групп. Однако традиционно используется нумерация групп лишь до восьми, поэтому число групп *d*-элементов расширяется за счет введения дополнительных цифр - это IВ-VIIБ, VIIIБ0, VIIIБ1 и VIIIБ2-группы. Для *f*-элементов номеров групп не предусмотрено. Обычно их условно помещают в ячейки Периодической системы, отвечающие лантану (лантаноиды) и актинию (актиноиды). Символы лантаноидов и актиноидов выносятся за пределы Периодической системы в виде отдельных рядов.

Номер периода в Периодической системе соответствует числу энергетических уровней атома данного элемента, заполненных электронами.

Номер периода = Число энергетических уровней, заполненных электронами = Обозначение последнего энергетического уровня

Порядок формирования периодов связан с постепенным заселением энергетических подуровней электронами. Последовательность заселения определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Гунда.

Периодическое изменение свойств элементов в периоде объясняется последовательностью заполнения электронами уровней и подуровней в атомах при увеличении порядкового номера элемента и заряда ядра атома.

Элемент	Порядковый номер	Заселение электронами АО			Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	
C	6				[He]2s ² 2p ²
N	7				[He]2s ² 2p ³
O	8				[He]2s ² 2p ⁴
F	9				[He]2s ² 2p ⁵
Ne	10				[He]2s ² 2p ⁶

Каждому элементу (кроме *f*-элементов) в Периодической системе соответствуют вполне определенные координаты: номер периода и номер группы. По этим координатам можно не только найти элемент в таблице Д.И. Менделеева, но и построить его электронную конфигурацию, учитывая физический смысл значения чисел, соответствующих номерам периода и группы, а также наличие буквы в номере группы, определяющей принадлежность элемента к секциям *s*- и *p*-элементов или *d*-элементов.

Группы, периоды, энергетические уровни и подуровни

Каждый период начинается элементом, в атоме которого впервые появляется электрон с данным значением *n* (водород или щелочной элемент), и заканчивается элементом, в атоме которого до конца заполнен уровень с тем же *n* (благородный газ). Первый период содержит всего два элемента, второй и третий - по восемь (малые периоды). Начиная с четвертого, периоды называют большими, так как в них появляются *d*- и *f*-элементы: четвертый и пятый периоды включают по 18 элементов, шестой - 32. Седьмой период еще не завершен, но он, как и шестой, должен содержать 32 элемента.

Последовательность заселения электронами атомных орбиталей можно определить с помощью правила, сформулированное им в 1951 г. русским агрохимиком В.М. Клечковским. Это правило часто называют правилом "*n + l*". Оно отражает зависимость энергии атомных орбиталей от главного и орбитального квантовых чисел.

Согласно **правилу Клечковского**, заселение электронами энергетических уровней и подуровней в нейтральных атомах в основном состоянии происходит с увеличением порядкового номера элемента в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел (*n + l*), а при одинаковом значении (*n + l*) - в порядке увеличения главного квантового числа *n*.

$n + l$	n	l	АО	Σe^- на АО	Периоды	Число элементов в периоде
1	1	0	1s	2	1	2
2	2	0	2s	2	2	
3	2	1	2p	6		8
4	3	0	3s	2	3	
	3	1	3p	6		8
5	4	0	4s	2	4	
	3	2	3d	10		
	4	1	4p	6		18
6	5	0	5s	2	5	
	4	2	4d	10		
	5	1	5p	6		18
7	6	0	6s	2	6	
	4	3	4f	14		
	5	2	5d	10		
	6	1	6p	6		32
8	7	0	7s	2	7	
	5	3	5f	14		
	6	2	6d	10		32

Правило Клечковского имеет исключения. В отдельных случаях электроны, не закончив полное заселение s -атомных орбиталей, могут появиться на d -орбиталях или вместо $4f$ -атомных орбиталей заселять $5d$ -орбитали.

Например, у хрома и молибдена (VIB-группа) на $4s$ - и $5s$ -атомных орбиталях, соответственно, имеется только по одному электрону, а остальные пять заполняют $3d$ - и $4d$ -атомные орбитали, так как наполовину заполненные d -подуровни имеют высокую устойчивость, и электронная конфигурация $(n-1)d^5ns^1$ оказывается для атомов хрома и молибдена более выгодной, чем $(n-1)d^4ns^2$.

Особо устойчив также целиком заполненный d -подуровень, поэтому электронной конфигурации валентных электронов атомов меди, серебра и золота (IB-группа) $(n-1)d^{10}ns^1$ будет соответствовать более низкая энергия, чем $(n-1)d^9ns^2$.

6. Периодическое изменение свойств химических элементов

Периодичность - это повторяемость свойств химических и некоторых физических свойств у простых веществ и их соединений при изменении порядкового номера элементов. Она связана, в первую очередь, с повторяемостью электронного строения атомов по мере увеличения порядкового номера (а, следовательно, заряда ядра и числа электронов в атоме).

Химическая периодичность проявляется в аналогии химического поведения, однотипности химических реакций. При этом число валентных электронов, характерные степени окисления, формулы соединений могут быть разными. Периодически повторяются не только сходные черты, но и существенные различия химических свойств элементов по мере роста их порядкового номера.

Некоторые физико-химические свойства атомов (потенциал ионизации, атомный радиус), простых и сложных веществ могут быть не только качественно, но и

количественно представлены в виде зависимостей от порядкового номера элемента, причем для них периодически проявляются четко выраженные максимумы и минимумы.

Вертикальная периодичность

Вертикальная периодичность заключается в повторяемости свойств простых веществ и соединений в вертикальных столбцах Периодической системы. Это основной вид периодичности, в соответствии с которым все элементы объединены в группы. Элементы одной группы имеют однотипные электронные конфигурации. Химия элементов и их соединений обычно рассматривается на основе этого вида периодичности.

Вертикальная периодичность обнаруживается и в некоторых физических свойствах атомов, например, в энергиях ионизации E_i (кДж/моль):

IA -группа	IIA -группа	VIIA -группа
Li 520	Be 900	Ne 2080
Na 490	Mg 740	Ar 1520
K 420	Ca 590	Kr 1350

Горизонтальная периодичность

Горизонтальная периодичность заключается в появлении максимальных и минимальных значений свойств простых веществ и соединений в пределах каждого периода. Она особенно заметна для элементов VIIIB-группы и лантаноидов (например, лантаноиды с четными порядковыми номерами более распространены, чем с нечетными).

В таких физических свойствах, как энергия ионизации и сродство к электрону, также проявляется горизонтальная периодичность, связанная с периодическим изменением числа электронов на последних энергетических подуровнях:

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E_i	520	900	801	1086	1402	1314	1680	2080
A_e	-60	0	-27	-122	+7	-141	-328	0
Электронная формула (валентные электроны)	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Число неспаренных электронов	1	0	1	2	3	2	1	0

Диагональная периодичность

Диагональная периодичность - повторяемость свойств простых веществ и соединений по диагоналям Периодической системы. Она связана с возрастанием неметаллических свойств в периодах слева направо и в группах снизу вверх. Поэтому литий похож на магний, бериллий на алюминий, бор на кремний, углерод на фосфор. Так, литий и магний образуют много алкильных и арильных соединений, которые часто используют в органической химии. Бериллий и алюминий имеют сходные значения окислительно-восстановительных потенциалов. Бор и кремний образуют летучие, весьма реакционноспособные молекулярные гидриды.

Диагональную периодичность не следует понимать как абсолютное сходства атомных, молекулярных,

Период	IIA	IIIA	IVA	VA
3			Si ↑	
4 46	Zn	Ca←	Ge→	As
5			↓ Sn	

термодинамических и других свойств. Та, в своих соединениях атом лития имеет степень окисления (+I), а атом магния - (+II). Однако свойства ионов Li^+ и Mg^{2+} очень близки, проявляясь, в частности, в малой растворимости карбонатов и ортофосфатов.

В результате объединения вертикальной, горизонтальной и диагональной периодичности появляется так называемая звездная периодичность. Так, свойства германия напоминают свойства окружающих его галлия, кремния, мышьяка и олова. На основании таких "геохимических звезд" можно предсказать присутствие элемента в минералах и рудах.

Вторичная периодичность

Многие свойства элементов в группах изменяются не монотонно, а периодически, особенно для элементов IIIA-VIIA-групп. Такое явление носит название вторичной периодичности. Так, германий по своим свойствам больше похож на углерод, чем на кремний. Известно, что силан реагирует с гидроксид-ионами в водном растворе с выделением водорода, а метан и герман не взаимодействуют даже с избытком гидроксид-ионов.

Подобные аномалии в химическом поведении элементов наблюдаются и в других группах. Так, например, для элементов 4-го периода, находящихся в VA-VIIA-группах, (As, Se, Br) характерна малая устойчивость соединений в высшей степени окисления. В то время как для фосфора и сурьмы известны пентафториды, пентахлориды и пентаиодиды, в случае мышьяка до сих пор получен только пентафторид. Гексафторид селена менее устойчив, чем соответствующие фториды серы и теллура. В группе галогенов хлор(VII) и иод(VII) образуют устойчивые кислородсодержащие анионы, тогда как пербромат-ион, синтезированный лишь в 1968 г., является очень сильным окислителем.

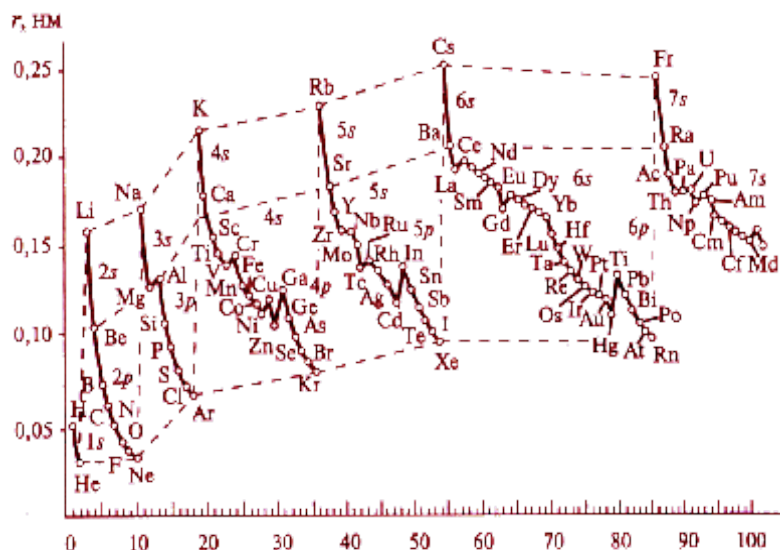
Вторичная периодичность связана, в частности, с относительной инертностью валентных s -электронов за счет так называемого "проникновения к ядру", поскольку увеличение электронной плотности вблизи ядра при одном и том же главном квантовом числе уменьшается в последовательности $ns > np > nd > nf$.

Поэтому элементы, которые в Периодической системе стоят непосредственно после элементов со впервые заполненным p -, d - или f -подуровнем, характеризуются понижением устойчивости их соединений в высшей степени окисления. Это натрий и магний (идут после элементов с впервые заполненным p -подуровнем), p -элементы 4-го периода от галлия до криптона (заполнен d -подуровень), а также послелантаноидные элементы от гафния до радона.

Периодическое изменение атомных радиусов

Согласно представлениям квантовой механики, атомы не имеют четких границ, однако вероятность найти электрон, связанный с данным ядром, на определенном расстоянии от этого ядра быстро убывает с увеличением расстояния. Поэтому атому приписывают некоторый радиус, полагая, что в сфере этого радиуса заключена большая часть электронной плотности (более 90%).

Радиусы атомов элементов находятся в периодической зависимости от их порядкового номера.



В периодах по мере увеличения заряда ядра радиусы атомов, в общем, уменьшаются, что связано с усилением притяжения внешних электронов к ядру. Наибольшее уменьшение атомных радиусов наблюдается у элементов малых периодов. В группах элементов радиусы атомов, в общем, увеличиваются, так как растет число электронных слоев. Таким образом, в изменении атомных радиусов элементов просматриваются разные виды периодичности: вертикальная, горизонтальная и диагональная.

Небольшие размеры атомов элементов второго периода приводят к устойчивости кратных связей, образованных при дополнительном перекрывании *p*-орбиталей, ориентированных перпендикулярно межъядерной оси. Так, диоксид углерода – газообразные мономер, молекула которого содержит две двойные связи, а диоксид кремния – кристаллический полимер со связями Si–O. При комнатной температуре азот существует в виде устойчивых молекул N₂, в которых атомы азота соединены прочной тройной связью. Белый фосфор состоит из молекул P₄, а черный фосфор представляет собой полимер.

По-видимому, для элементов третьего периода образование нескольких одинарных связей выгоднее формирования одной кратной связи. Вследствие дополнительного перекрывания *p*-орбиталей для углерода и азота характерны анионы CO₃²⁻ и NO₃⁻ (форма треугольника), а для кремния и фосфора более устойчивы тетраэдрические анионы SiO₄⁴⁻ и PO₄³⁻.

Значение Периодического закона

Периодический закон сыграл огромную роль в развитии химии и других естественных наук. Была открыта взаимная связь между всеми элементами, их физическими и химическими свойствами. Это поставило перед естествознанием научно-философскую проблемы огромной важности: эта взаимная связь должно получить объяснение. После открытия Периодического закона стало ясно, что атомы всех элементов должны быть построены по единому принципу, а их строение должно отображать периодичность свойств элементов. Таким образом, периодический закон стал важным звеном в эволюции атомно-молекулярного учения, оказав значительное влияние на разработку теории строения атома. Он также способствовал формулировке современного понятия "химический элемент" и уточнению представлений о простых и сложных веществах.

Используя Периодический закон, Д.И. Менделеев стал первым исследователем, сумевшим решить проблемы прогнозирования в химии. Это проявилось уже через несколько лет после создания Периодической системы элементов, когда были открыты предсказанные Менделеевым новые химические элементы. Периодический закон помог также уточнить многие особенности химического поведения уже открытых элементов.

Успехи атомной физики, включая ядерную энергетику и синтез искусственных элементов, стали возможными лишь благодаря Периодическому закону. В свою очередь, они расширили и углубили сущность закона Менделеева, расширили пределы Периодической системы элементов.

Периодический закон является универсальным законом. Он относится к числу таких общих научных закономерностей, которые реально существуют в природе и поэтому в процессе эволюции наших знаний никогда не потеряют своего значения. Установлено, что периодичности подчиняются не только электронное строение атома, но и тонкая структура атомных ядер, что говорит о периодическом характере свойств в мире элементарных частиц.

Со временем роль Периодического закона не уменьшается. Он стал важнейшей основой неорганической химией. Он используется, например, при синтезе веществ с заранее заданными свойствами, создании новых материалов, подборе эффективных катализаторов.

Неоценимо значение Периодического закона в преподавании общей и неорганической химии. Его открытие было связано с созданием учебника по химии, когда Менделеев пытался предельно четко изложить сведения об известных на тот момент 63 химических элементах. Сейчас число элементов увеличилось почти вдвое, и Периодический закон позволяет выявлять сходство и закономерности свойств различных химических элементов с использованием их положения в Периодической системе.

Тема 4. Химическая связь.

7. Ионная связь

Теория химической связи занимает важнейшее место в современной химии. Она объясняет, почему атомы объединяются в химические частицы, и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц. Используя теорию химической связи, можно предсказать состав и строение различных соединений. Понятие о разрыве одних химических связей и образовании других лежит в основе современных представлений о превращениях веществ в ходе химических реакций.

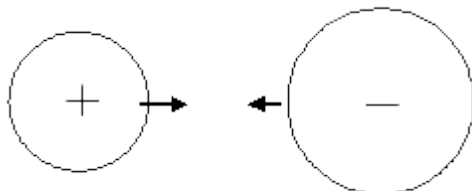
Химическая связь - это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость химической частицы или кристалла как целого. Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами. В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц - ионов (от греческого "ион" - идущий).

Взаимодействие ионов

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион - катион (в переводе с греческого - "идущий вниз"). Так образуются катионы водорода H^+ , лития Li^+ , бария Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы - анионы (от греческого "анион" - идущий вверх). Примерами анионов являются фторид-ион F^- , сульфид-ион S^{2-} .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь, и образуются химические соединения. Такой тип химической связи называется ионной связью:



Ионная связь - это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Механизм образования ионной связи можно рассмотреть на примере реакции между натрием и хлором. Атом щелочного металла легко теряет электрон, а атом галогена - приобретает. В результате этого возникает катион натрия и хлорид-ион. Они образуют соединение за счет электростатического притяжения между ними.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому о ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому "молекулой" ионного соединения следует считать весь кристалл.

Для возникновения ионной связи необходимо, чтобы сумма значений энергии ионизации E_i (для образования катиона) и сродства к электрону A_e (для образования аниона) должна быть энергетически выгодной. Это ограничивает образование ионной связи атомами активных металлов (элементы IA- и IIA-групп, некоторые элементы IIIA-группы и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (галогены, халькогены, азот).

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому; электроны частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% - ковалентная. Поэтому правильнее говорить о **степени ионности** (полярности) ковалентной химической связи. Считают, что при разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50% ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

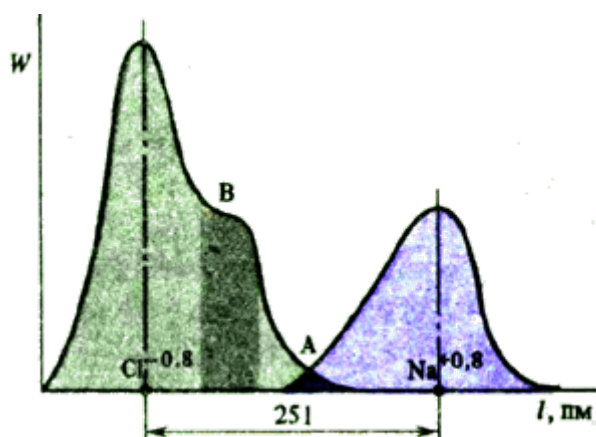
Ионной моделью химической связи широко пользуются для описания свойств многих веществ, в первую очередь, соединений щелочных и щелочноземельных металлов с неметаллами. Это обусловлено простотой описания таких соединений: считают, что они построены из несжимаемых заряженных сфер, отвечающих катионам и анионам. При этом ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания - минимальными.

Ионные радиусы

В простой электростатической модели ионной связи используется понятие ионных радиусов. Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию:

$$r_0 = r_+ + r_-$$

При этом остается неясным, где следует провести границу между катионом и анионом. Сегодня известно, что чисто ионной связи не существует, так как всегда имеется некоторое перекрытие электронных облаков. Для вычисления радиусов ионов используют методы исследования, которые позволяют определять электронную плотность между двумя атомами. Межъядерное расстояние делят в точке, где электронная плотность минимальна.



Размеры иона зависят от многих факторов. При постоянном заряде иона с ростом порядкового номера (а, следовательно, заряда ядра) ионный радиус уменьшается. Это особенно хорошо заметно в ряду лантаноидов, где ионные радиусы монотонно меняются от 117 пм для (La^{3+}) до 100 пм (Lu^{3+}) при координационном числе 6. Этот эффект носит название **лантаноидного сжатия**.

В группах элементов ионные радиусы в целом увеличиваются с ростом порядкового номера. Однако для d -элементов четвертого и пятого периодов вследствие лантаноидного сжатия может произойти даже уменьшение ионного радиуса (например, от 73 пм у Zr^{4+} до 72 пм у Hf^{4+} при координационном числе 4).

В периоде происходит заметно уменьшение ионного радиуса, связанное с усилением притяжения электронов к ядру при одновременном росте заряда ядра и заряда самого иона: 116 пм у Na^+ , 86 пм у Mg^{2+} , 68 пм у Al^{3+} (координационное число 6). По этой же причине увеличение заряда иона приводит к уменьшению ионного радиуса для одного элемента: Fe^{2+} 77 пм, Fe^{3+} 63 пм, Fe^{6+} 39 пм (координационное число 4).

Сравнение ионных радиусов можно проводить только при одинаковом координационном числе, поскольку оно оказывает влияние на размер иона из-за сил отталкивания между противоионами. Это хорошо видно на примере иона Ag^+ ; его ионный радиус равен 81, 114 и 129 пм для координационных чисел 2, 4 и 6, соответственно.

Структура идеального ионного соединения, обусловленная максимальным притяжением между разноименными ионами и минимальным отталкиванием одноименных ионов, во многом определяется соотношением ионных радиусов катионов и анионов. Это можно показать простыми геометрическими построениями.

Отношение $r_+ : r_-$	Координационное число катиона	Окружение	Пример
0,225–0,414	4	Тетраэдрическое	ZnS
0,414–0,732	6	Октаэдрическое	NaCl
0,732–1,000	8	Кубическое	CsCl
>1,000	12	Додекаэдрическое	В ионных кристаллах не обнаружено

Энергия ионной связи

Энергия связи для ионного соединения - это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удаленных друг от друга газообразных противоионов. Рассмотрение только электростатических сил соответствует около 90% от общей энергии взаимодействия, которая включает также вклад неэлектростатических сил (например, отталкивание электронных оболочек).

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется **законом Кулона**:

$$E(\text{прит.}) = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon),$$

где q^+ и q^- - заряды взаимодействующих ионов, r - расстояние между ними, ϵ - диэлектрическая проницаемость среды.

Так как один из зарядов отрицателен, то значение энергии также будет отрицательным.

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна стать бесконечно большой. Однако этого не происходит, так как ионы не являются точечными зарядами. При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается уравнением Борна:

$$E(\text{отт.}) = B / r^n,$$

где B - некоторая константа, n может принимать значения от 5 до 12 (зависит от размера ионов). Общая энергия определяется суммой энергий притяжения и отталкивания:

$$E = E(\text{прит.}) + E(\text{отт.})$$

Ее значение проходит через минимум. Координаты точки минимума отвечают равновесному расстоянию r_0 и равновесной энергии взаимодействия между ионами E_0 :

$$E_0 = q^+ q^- (1 - 1/n) / (4\pi r_0 \epsilon)$$

В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется в первую очередь типом кристаллической решетки. Для учета всех взаимодействий (ослабевающих с увеличением расстояния) в выражение для энергии ионной кристаллической решетки вводят так называемую константу Маделунга A :

$$E(\text{прит.}) = A q^+ q^- / (4\pi r \epsilon)$$

Значение константы Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиуса и заряда ионов. Например, для хлорида натрия она равна 1,74756.

8. Поляризация ионов

В модели ионной химической связи наличие ковалентной составляющей взаимодействия между ионами можно рассматривать как результат электростатического воздействия ионов друг на друга. При этом их считают не жесткими сферами, а деформируемыми системами, состоящими из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженного

электронного облака. Такой подход не имеет строгого математического описания, однако во многих случаях он на качественном уровне приводит к правильным выводам.

Электростатическое воздействие на частицу вызывает в ней смещение электронного облака относительно ядра - поляризацию. Величина этого смещения пропорциональна поляризуемости частицы. **Поляризация ионов** сочетает их **поляризуемость** и **поляризующее действие**.

Факторы, влияющие на поляризацию ионов

И поляризуемость, и поляризующее действие ионов зависит от электронной структуры, заряда и размера иона. Считают, что поляризуемость иона обусловлена преимущественно деформацией внешней электронной оболочки. Она усиливается с ростом числа внешних электронов. Максимальная поляризуемость - у ионов, имеющих 18-электронные внешние оболочки. Для ионов элементов с одинаковым числом внешних электронов (находящихся в одной группе Периодической системы) поляризуемость ионов растет с увеличением порядкового номера. Это связано с удалением внешних электронов от ядра и увеличением экранирования ядра внутренними электронами.

Если элемент образует несколько разных ионов, то поляризуемость иона уменьшается с ростом его заряда (и, следовательно, уменьшением ионного радиуса). В ряду ионов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию, поляризуемость растет с уменьшением заряда (например, в ряду $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$).

Поляризующее действие, напротив, тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются, и наоборот.

Поскольку для анионов характерны большие размеры и малый заряд, а их электронная структура, как правило, отвечает структуре благородного газа, они обладают сильной поляризуемостью и слабым поляризующим действием.

Поэтому обычно рассматривают лишь поляризацию аниона катионом. Если электронная оболочка катиона легко деформируется, то возникающий в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион, а анион начинает оказывать дополнительное действие на катион. Этот эффект для одновременно поляризующихся катионов и анионов приводит к появлению дополнительного поляризационного эффекта. Он особенно силен для катионов с 18-электронной внешней оболочкой.

Деформация электронной оболочки в результате поляризации приводит к уменьшению межъядерного расстояния, превращая ионную связь в полярную ковалентную. Чем выше поляризуемость электронной оболочки аниона, тем больше вклад ковалентной составляющей. Наоборот, чем ниже поляризация аниона, тем ближе соединение к ионному типу.

Влияние поляризации ионов на свойства веществ

Представления о поляризации ионов помогают объяснить различия в свойствах многих однотипных веществ. Например, сравнение хлоридов натрия и калия с хлоридом серебра показывает, что при близких ионных радиусах поляризуемость катиона Ag^+ , имеющего 18-электронную внешнюю оболочку, выше, что приводит к увеличению прочности связи металл-хлор и меньшей растворимости хлорида серебра в воде.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, что приводит к понижению температур плавления веществ. По этой причине температура плавления TlF ($327\text{ }^{\circ}\text{C}$) существенно ниже, чем RbF ($798\text{ }^{\circ}\text{C}$). Температура разложения веществ также понижается с усилением взаимной поляризации ионов. Поэтому иодиды обычно разлагаются при более низких температурах, чем остальные галогениды, а соединения лития - термически менее устойчивы, чем соединения других щелочных элементов.

Деформируемость электронных оболочек сказывается и на оптических свойствах веществ. Чем более поляризована частица, тем ниже энергия электронных переходов. Если поляризация мала, возбуждение электронов требует более высокой энергии, что отвечает ультрафиолетовой части спектра. Такие вещества обычно бесцветны. В случае сильной поляризации ионов возбуждение электронов происходит при поглощении электромагнитного излучения видимой области спектра. Поэтому некоторые вещества, образованные бесцветными ионами, окрашены.

9. Ковалентная связь

В большинстве случаев при образовании связи происходит обобществление электронов связываемых атомов. Такой тип химической связи называют ковалентной связью (приставка "ко-" в латинском языке означает совместность, "валенс" - имеющий силу). Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. Таким образом, ковалентная связь - это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому физикохимику Г.-Н. Льюису. В 1916 г. он предположил, что связи между двумя атомами осуществляется парой электронов, при этом вокруг каждого атома обычно формируется восьмиэлектронная оболочка (правило октета).

Одно из существенных свойств ковалентной связи - ее насыщаемость. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (и, следовательно, число химических связей). Именно это число тесно связано с понятием валентности атома в молекуле (валентностью называют общее число ковалентных связей, образуемых атомом). Другое важное свойство ковалентной связи - ее направленность в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц. Особенностью ковалентной связи является также ее поляризуемость.

Для описания ковалентной связи используют преимущественно два метода, основанных на разных приближениях при решении уравнения Шредингера: метод молекулярных орбиталей и метод валентных связей. В настоящее время в теоретической химии используется почти исключительно метод молекулярных орбиталей. Однако метод валентных связей, несмотря на большую сложность вычислений, дает более наглядное представление об образовании и строении химических частиц.

Параметры ковалентной связи

Совокупность атомов, образующих химическую частицу, существенно отличается от совокупности свободных атомов. Образование химической связи приводит, в частности, к изменению радиусов атомов и их энергии. Происходит также перераспределение

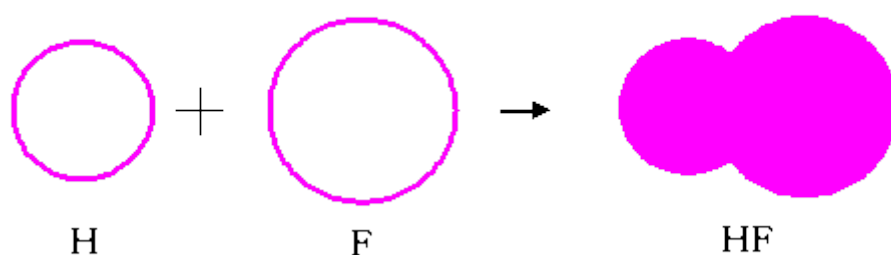
электронной плотности: повышается вероятность нахождения электронов в пространстве между связываемыми атомами.

Длина химической связи

При образовании химической связи всегда происходит сближение атомов - расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r(A-B) < r(A) + r(B)$$

Радиус атома водорода составляет 53 пм, атома фтора – 71 пм, а расстояние между ядрами атомов в молекуле HF равно 92 пм:



Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется длиной химической связи.

Во многих случаях длину связи между атомами в молекуле вещества можно предсказать, зная расстояния между этими атомами в других химических веществах. Длина связи между атомами углерода в алмазе равна 154 пм, между атомами галогена в молекуле хлора - 199 пм. Полусумма расстояний между атомами углерода и хлора, рассчитанная из этих данных, составляет 177 пм, что совпадает с экспериментально измеренной длиной связи в молекуле CCl_4 . В то же время это выполняется не всегда. Например, расстояние между атомами водорода и брома в двухатомных молекулах составляет 74 и 228 пм, соответственно. Среднее арифметическое этих чисел составляет 151 пм, однако реальное расстояние между атомами в молекуле бромоводорода равно 141 пм, то есть заметно меньше.

Расстояние между атомами существенно уменьшается при образовании кратных связей. **Чем выше кратность связи, тем короче межатомное расстояние.**

Длины некоторых простых и кратных связей

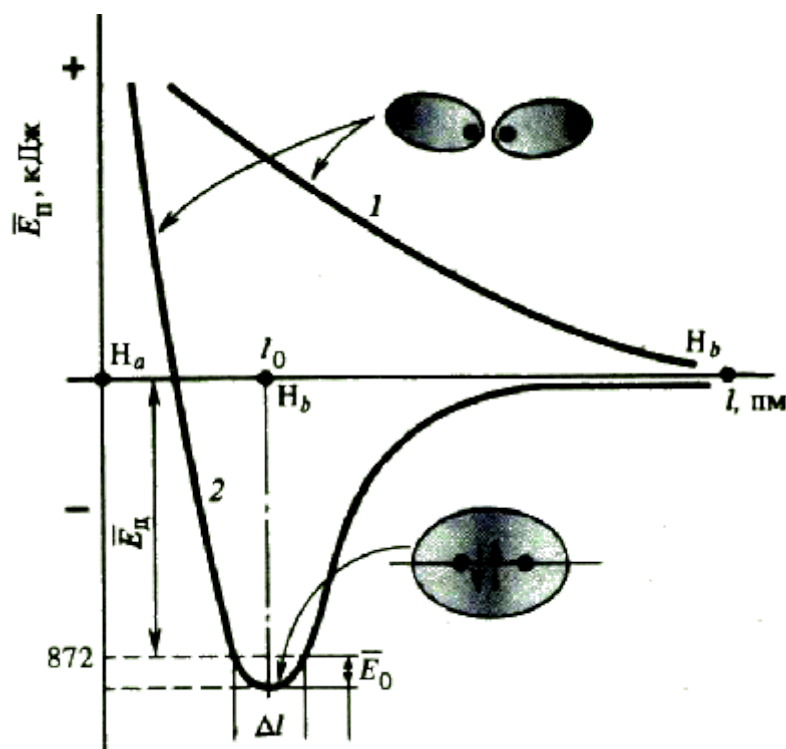
Связь	Длина (пм)	Связь	Длина (пм)
C–C	154	C–O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

Валентные углы

Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами - углами между линиями, соединяющими связываемые атомы. Графическая формула химической частицы не несет информации о валентных углах. Например, в сульфат-ионе SO_4^{2-} валентные углы между связями сера-кислород равны $109,5^\circ$, а в тетрахлолопалладат-ионе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ – 90° . Совокупность длин связей и валентных углов в химической частице определяет ее пространственное строение. Для определения валентных углов используют экспериментальные методы изучения структуры химических соединений. Оценить значения валентных углов можно теоретически, исходя из электронного строения химической частицы.

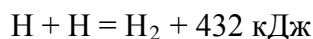
Энергия ковалентной связи

Химическое соединение образуется из отдельных атомов только в том случае, если это энергетически выгодно. Если силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае – повышается. На некотором расстоянии (равном длине связи r_0) эта энергия минимальна.

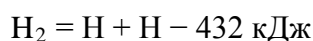


Таким образом, при образовании химической связи энергия выделяется, при ее разрыве – поглощается. Энергия E_0 , необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется **энергией связи**. Для двухатомных молекул энергия связи определяется как энергия диссоциации молекулы на атомы. Она может быть измерена экспериментально.

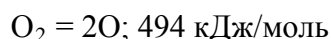
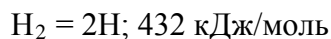
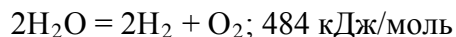
В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы H_2 из атомов H :



Эту же энергию нужно затратить, чтобы разорвать связь $\text{H}-\text{H}$:



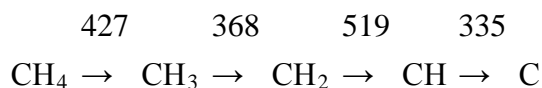
Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения. При наличии нескольких одинаковых связей (например, для молекулы воды, содержащей две связи кислород–водород) их энергию можно рассчитать, используя **закон Гесса**. Величины энергии распада воды на простые вещества, а также энергии диссоциации водорода и кислорода на атомы известны:



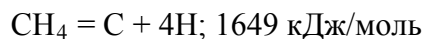
Учитывая, что в двух молекулах воды содержится 4 связи, энергия связи кислород–водород равна:

$$E(\text{O}-\text{H}) = (2 \cdot 432 + 494 + 484) / 4 = 460,5 \text{ кДж/моль}$$

В молекулах состава AB_n последовательный отрыв атомов В сопровождается определенными (не всегда одинаковыми) затратами энергии. Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются:



При этом энергия связи А–В определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях:



$$E(\text{C}-\text{H}) = 1649 / 4 = 412 \text{ кДж/моль}$$

Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для N_2), слабой - если ее энергия меньше 100 кДж/моль (например, 69 кДж/моль для NO_2). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие (например, 2 кДж/моль для Xe_2). Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины.

	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, пм	92	128	141	160
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	217

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи - двойная и тройная - между теми же атомами.

Энергии некоторых простых и кратных связей

Связь	Энергия (кДж/моль)	Связь	Энергия (кДж/моль)
-------	--------------------	-------	--------------------

C-C	343	C-O	351
C=C	615	C=O	711
C≡C	812	C≡O	1096

Полярность ковалентной связи

Полярность химической связи зависит от разности электроотрицательностей связываемых атомов.

Электроотрицательность – условная величина, характеризующая способность атома в молекуле притягивать электроны. Если в двухатомной молекуле А–В образующие связь электроны притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным.

Шкала электроотрицательности была использована Л. Полингом для количественной характеристики способности атомов к поляризации ковалентных связей. Для количественного описания электроотрицательности, помимо термодимических данных, используют также данные о геометрии молекул (метод Сандерсона) или спектральные характеристики (метод Горди). Широко используют также шкалу Олреда и Рохова, в которой при расчете используют эффективный заряд ядра и атомный ковалентный радиус. Наиболее ясный физический смысл имеет метод, предложенный американским физикохимиком Р. Малликеном (1896-1986). Он определил электроотрицательность атома как полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации. Значения электроотрицательности, базирующиеся на методе Малликена и распространенные на широкий круг разнообразных объектов, называют абсолютными.

Самое высокое значение электроотрицательности имеет фтор. Наименее электроотрицательный элемент – цезий. Чем выше значение разности электроотрицательностей двух атомов, тем более полярной является химическая связь между ними.

В зависимости от того, как происходит перераспределение электронной плотности при образовании химической связи, различают несколько ее типов. Предельный случай поляризации химической связи – полный переход электрона от одного атома к другому. При этом образуются два иона, между которыми возникает ионная связь. Для того чтобы два атома смогли создать ионную связь, необходимо, чтобы их электроотрицательности очень сильно различались. Если электроотрицательности атомов равны (при образовании молекул из одинаковых атомов), связь называют **неполярной ковалентной**. Чаще всего встречается **полярная ковалентная** связь – она образуется между любыми атомами, имеющими разные значения электроотрицательности.

Количественной оценкой **полярности** ("ионности") связи могут служить эффективные заряды атомов. Эффективный заряд атома характеризует разность между числом электронов, принадлежащих данному атому в химическом соединении, и числом электронов свободного атома. Атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются ближе к нему, и он получает некоторый отрицательный заряд, который называют и эффективным, а у его партнера появляется такой же положительный заряд. Если электроны, образующие связь между атомами, принадлежат им в равной степени, эффективные заряды равны нулю. В ионных соединениях эффективные заряды должны совпадать с зарядами ионов. А для всех других частиц они имеют промежуточные значения.

Лучший метод оценки зарядов атомов в молекуле - решение волнового уравнения. Однако это возможно лишь при наличии малого числа атомов. Качественно распределение заряда можно оценить по шкале электроотрицательности. Используют также различные экспериментальные методы. Для двухатомных молекул охарактеризовать полярность связи и определить эффективные заряды атомов можно на основе измерения дипольного момента:

$$\mu = q r,$$

где q – заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду, r – межъядерное расстояние.

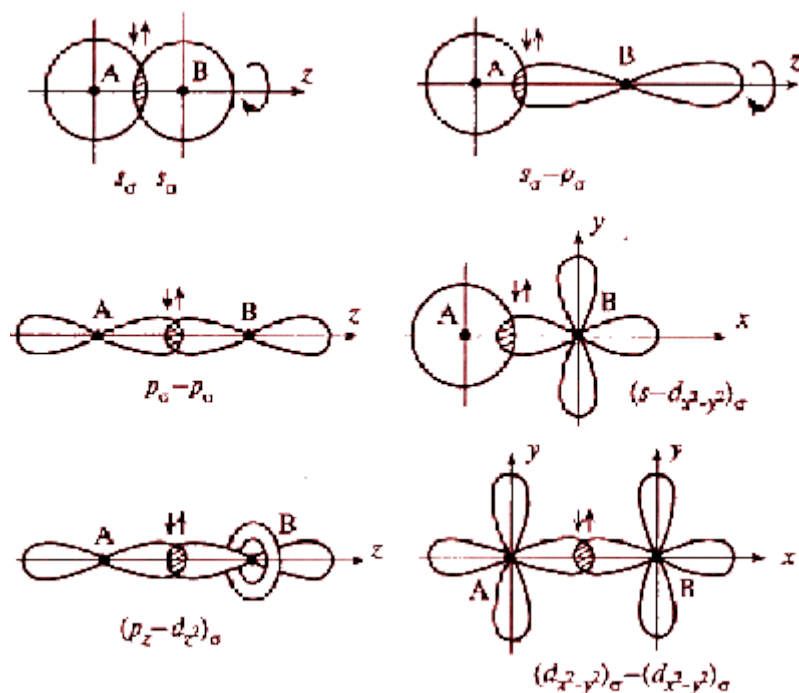
Дипольный момент связи является векторной величиной. Он направлен от положительно заряженной части молекулы к ее отрицательной части. На основании измерения дипольного момента было установлено, что в молекуле хлороводорода HCl на атоме водорода имеется положительный заряд +0,2 доли заряда электрона, а на атоме хлора отрицательный заряд –0,2. Значит, связь H–Cl на 20% имеет ионный характер. А связь Na–Cl является ионной на 90%.

10. Метод валентных связей

Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

Перекрывание атомных орбиталей

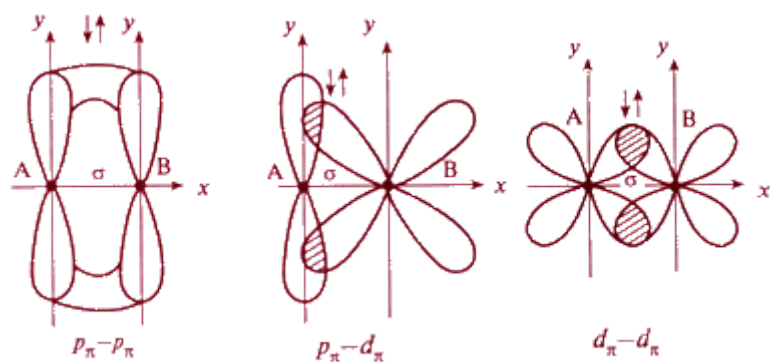
При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей.



Перекрывающиеся орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь. Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы.

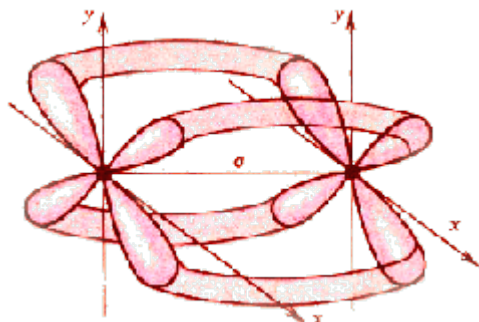
При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются π -связи.



В результате этого между атомами возникают кратные связи:

Одинарная (σ)	Двойная ($\sigma + \pi$)	Тройная ($\sigma + \pi + \pi$)
F-F	O=O	N≡N

С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи. Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи - δ -связи:



Обычно такая связь образуется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d - и f -орбиталей путем перекрывания их "лепестков" сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5. Например, в октахлородиренат(III)-ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ между атомами рения образуются четыре связи.

Механизмы образования ковалентных связей

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: **обменный** (равноценный), **донорно-акцепторный**, **дативный**.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная p -орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF_3 перекрывается с p -орбиталью иона F^- , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе $[\text{BF}_4]^-$ все четыре ковалентные связи бор-фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из s - и p -орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя

электронная оболочка включает d -орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образования связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl_2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные $3p$ -электроны. Кроме того, происходит перекрывание $3p$ -орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной $3d$ -орбитали атома Cl-2, а также перекрывание $3p$ -орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной $3d$ -орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl_2 является более прочной, чем молекула F_2 , в которой ковалентная связь образуются только по обменному механизму:

Молекулы	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Энергия связи, кДж/моль	155	240	190	149

Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга.

При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома - выравнивание их энергии и формы. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали (рис.24), которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона.

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
sp	линейная	180°	BeCl_2
sp^2	треугольная	120°	BCl_3
sp^3	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	CH_4
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	90° ; 120°	PCl_5
sp^3d^2	октаэдрическая	90°	SF_6

11. Метод молекулярных орбиталей

При использовании метода молекулярных орбиталей считается, в отличие от метода валентных связей, что каждый электрон находится в поле всех ядер. При этом связь не обязательно образована парой электронов. Например, ион H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Между двумя протонами действуют силы отталкивания (рис. 30), между каждым из протонов и электроном - силы притяжения. Химическая частица образуется лишь в том случае, если взаимное отталкивание протонов компенсируется их притяжением к электрону. Это возможно, если электрон расположен между ядрами - в области связывания (рис. 31). В противном случае силы отталкивания не компенсируются силами притяжения - говорят, что электрон находится в области антисвязывания, или разрыхления.

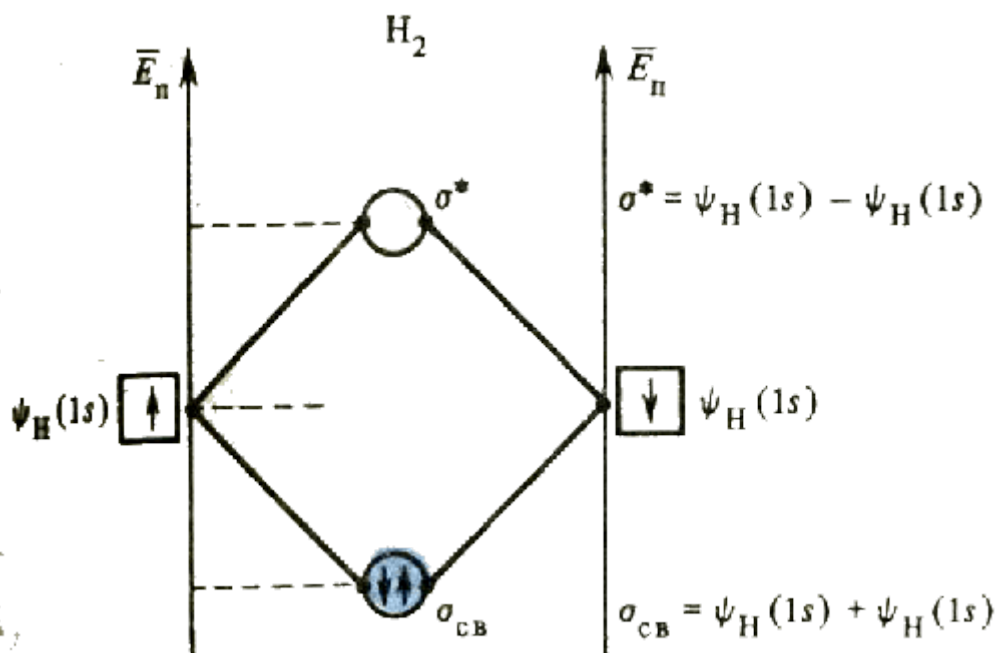
Двухцентровые молекулярные орбитали

В методе молекулярных орбиталей для описания распределения электронной плотности в молекуле используется представление о молекулярной орбитали (подобно атомной орбитали для атома). Молекулярные орбитали - волновые функции электрона в молекуле или другой многоатомной химической частице. Каждая молекулярная орбиталь (МО), как и атомная орбиталь (АО), может быть занята одним или двумя электронами. Состояние электрона в области связывания описывает связывающая молекулярная орбиталь, в области разрыхления - разрыхляющая молекулярная орбиталь. Распределение электронов по молекулярным орбиталям происходит по тем же правилам, что и распределение электронов по атомным орбиталям в изолированном атоме. Молекулярные орбитали образуются при определенных комбинациях атомных орбиталей. Их число, энергию и форму можно вывести исходя из числа, энергии и формы орбиталей атомов, составляющих молекулу.

В общем случае, волновые функции, отвечающие молекулярным орбиталям в двухатомной молекуле, представляют как сумму и разность волновых функций атомных орбиталей, умноженных на некоторые постоянные коэффициенты, учитывающие долю атомных орбиталей каждого атома в образовании молекулярных орбиталей (они зависят от электроотрицательности атомов):

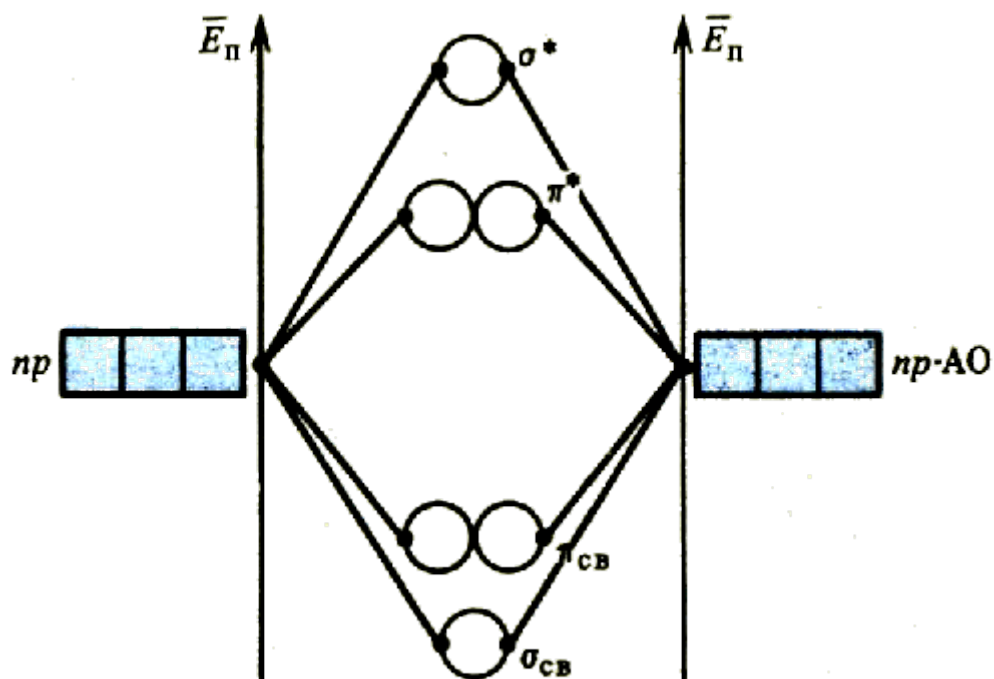
$$\varphi(AB) = c_1\psi(A) \pm c_2\psi(B)$$

Этот метод вычисления одноэлектронной волновой функции называют "молекулярные орбитали в приближении линейной комбинации атомных орбиталей" (МО ЛКАО).



Так, при образовании иона H_2^+ или молекулы водорода H_2 из двух s -орбиталей атомов водорода формируются две молекулярные орбитали. Одна из них связывающая (ее обозначают $\sigma_{св}$), другая - разрыхляющая (σ^*).

Энергии связывающих орбиталей ниже, чем энергии атомных орбиталей, использованных для их образования. Электроны, заселяющие связывающие молекулярные орбитали, находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами, т.е. в так называемой области связывания. Энергии разрыхляющих орбиталей выше, чем энергии исходных атомных орбиталей. Заселение разрыхляющих молекулярных орбиталей электронами способствует ослаблению связи: уменьшению ее энергии и увеличению расстояния между атомами в молекуле. Электроны молекулы водорода, ставшие общими для обоих связываемых атомов, занимают связывающую орбиталь.



Комбинация p -орбиталей приводит к двум типам молекулярных орбиталей. Из двух p -орбиталей взаимодействующих атомов, направленных вдоль линии связи, образуются связывающая $\sigma_{\text{св}}$ - и разрыхляющая σ^* -орбитали. Комбинации p -орбиталей, перпендикулярных линии связи, дают две связывающих π - и две разрыхляющих π^* -орбитали. Используя при заселении электронами молекулярных орбиталей те же правила, что при заполнении атомных орбиталей в изолированных атомах, можно определить электронное строение двухатомных молекул, например O_2 и N_2 (рис. 35).

Из распределения электронов по молекулярным орбиталям можно рассчитать порядок связи (ω). Из числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях, вычитают число электронов, находящихся на разрыхляющих орбиталях, и результат делят на $2n$ (в расчете на n связей):

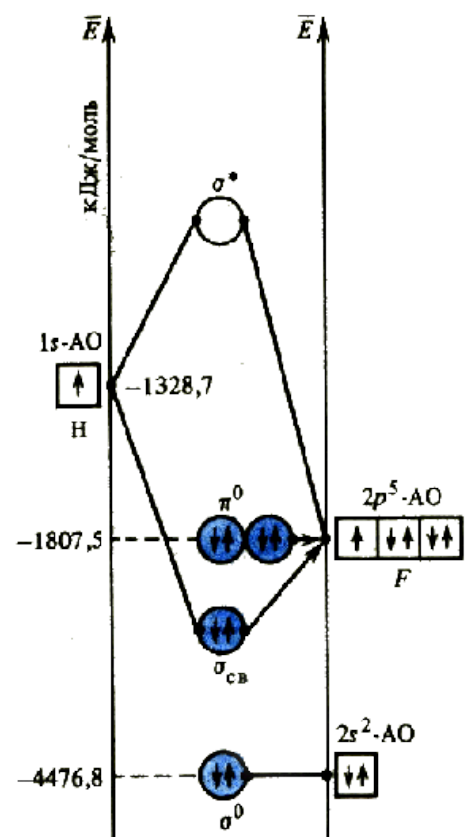
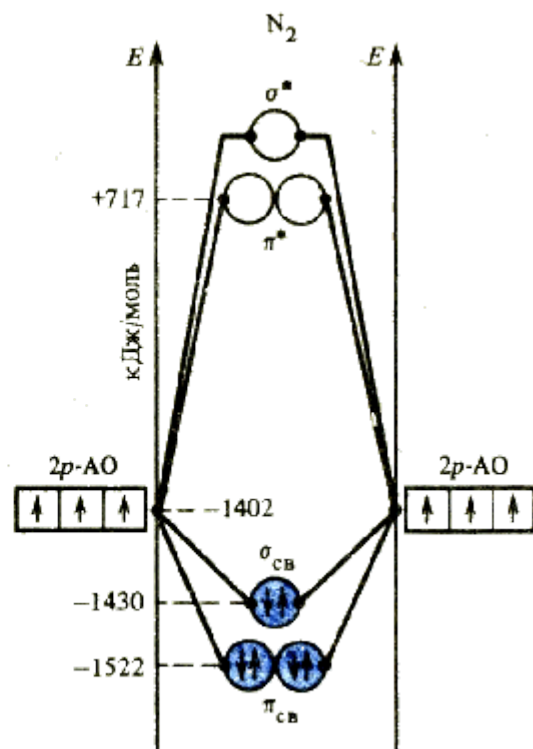
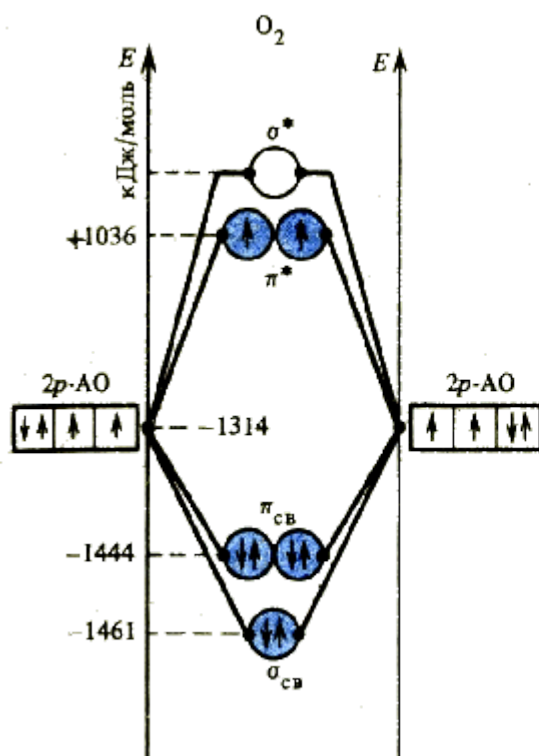
$$\omega = [N_1(\text{число } e^- \text{ на связывающих МО}) - N_2(\text{число } e^- \text{ на разрыхляющих МО})] / 2n$$

Из энергетической диаграммы видно, что для молекулы H_2 $\omega = 1$.

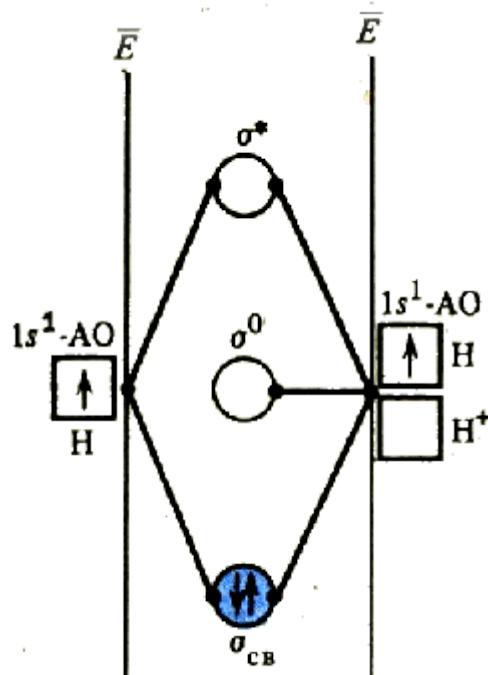
Метод молекулярных орбиталей дает те же значения порядка химической связи, что и метод валентных связей, для молекул O_2 (двойная связь) и N_2 (тройная связь). В то же время он допускает нецелочисленные значения порядка связи. Это наблюдается, например, при образовании двухцентровой связи одним электроном (в ионе H_2^+). В этом случае $\omega = 0,5$. Величина порядка связи прямо влияет на ее прочность. Чем выше порядок связи, тем больше энергия связи и меньше ее длина:

Молекула	Порядок связи	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, пм
O_2	2	-498	121
N_2	3	-945	110

Закономерности в изменениях порядка, энергии и длины связи можно проследить на примерах молекулы и молекулярных ионов кислорода.



Комбинация орбиталей двух разных атомов с образованием молекулы возможно только при близости их энергий, при этом атомные орбитали атома большей электроотрицательности на энергетической диаграмме всегда располагаются ниже.



Например, при образовании молекулы фтороводорода невозможна комбинация $1s$ -АО атома водорода и $1s$ -АО или $2s$ -АО атома фтора, так как они сильно различаются по энергии. Ближе всего по энергии $1s$ -АО атома водорода и $2p$ -АО атома фтора. Комбинация этих орбиталей вызывает появление двух молекулярных орбиталей: связывающая $\sigma_{св}$ и разрыхляющая σ^* .

Оставшиеся $2p$ -орбитали атома фтора не могут комбинироваться с $1s$ -АО атома водорода, так как они имеют разную симметрию относительно межъядерной оси. Они образуют несвязывающие π^0 -МО, имеющие такую же энергию, что и исходные $2p$ -орбитали атома фтора.

Не участвующие в ЛКАО s -орбитали атома фтора образуют несвязывающие σ^0 -МО. Заселение электронами несвязывающих орбиталей не способствуют и не препятствуют образованию связи в молекуле. При расчете порядка связи их вклад не учитывается.

Многоцентровые молекулярные орбитали

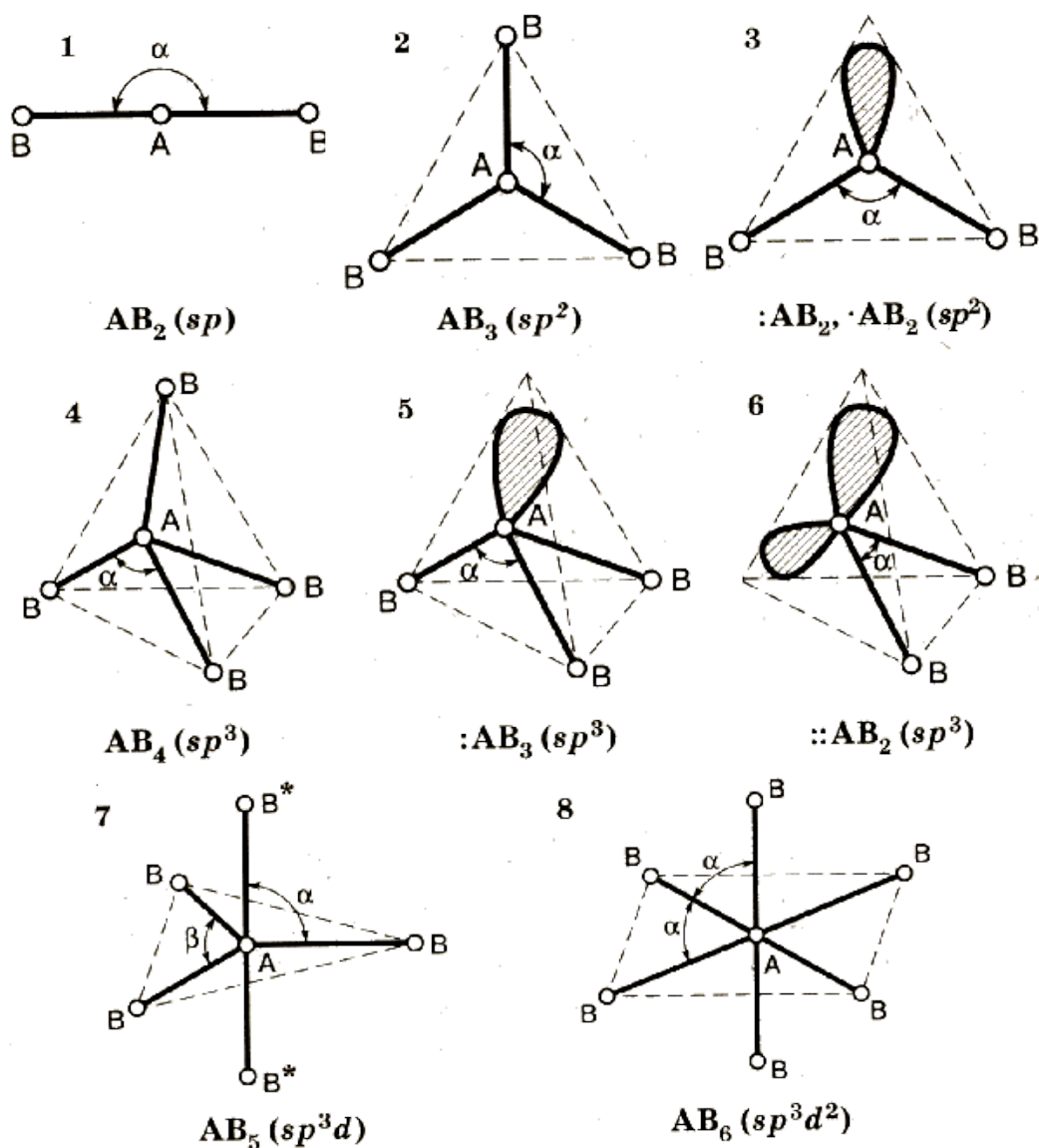
В многоцентровых молекулах молекулярные орбитали являются многоцентровыми, так они представляют собой линейную комбинацию орбиталей всех атомов, участвующих в образовании связей. В общем случае молекулярные орбитали не локализованы, то есть электронная плотность, отвечающая каждой орбитали, более или менее равномерно распределена по всему объему молекулы. Однако с помощью математических преобразований можно получить локализованные молекулярные орбитали определенной формы, соответствующие отдельным двух- или трехцентровым связям или неподеленным электронам.

Простейшим примером трехцентровой связи служит молекулярный ион H_3^+ . Из трех s -орбиталей атомов водорода образуются три молекулярные орбитали: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. Пара электронов заселяет связывающую орбиталь. Образующаяся связь является двухэлектронной трехцентровой; порядок связи равен 0,5.

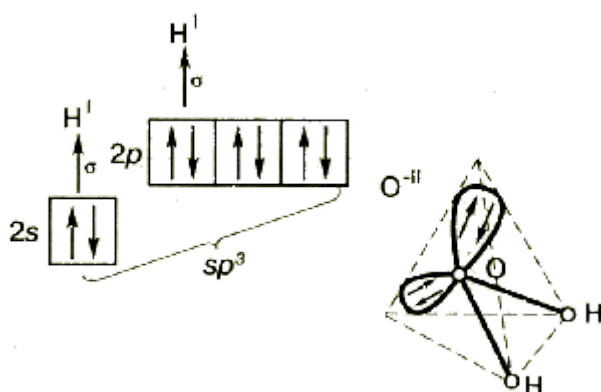
Химические частицы, содержащие неспаренные электроны, обладают парамагнитными свойствами (в отличие от диамагнитных свойств химических частиц, все электроны в которых спарены). Парамагнетиками являются все вещества, состоящие из химических частиц с нечетным числом электронов, например NO. Метод молекулярных орбиталей позволяет выявить парамагнетики среди веществ, состоящих из химических частиц с четным числом электронов, например O_2 , в молекуле которого два неспаренных электрона находятся на двух разрыхляющих π^* -орбиталях.

Химические частицы с неспаренными электронами на внешних орбиталях называют свободными радикалами. Они обладают парамагнетизмом и высокой реакционной способностью. Неорганические радикалы с локализованными неспаренными электронами, например $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{NH}_2$, обычно являются короткоживущими. Они образуются при фотолизе, радиолизе, пиролизе, электролизе. Для их стабилизации используют низкие температуры. Короткоживущие радикалы - промежуточные частицы во многих реакциях.



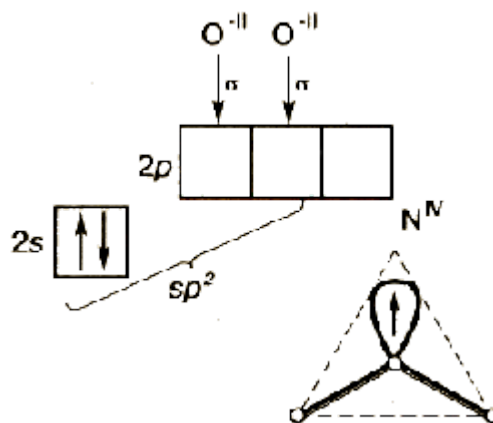


В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и атомами водорода.



Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода.

Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен $104,5^\circ$.



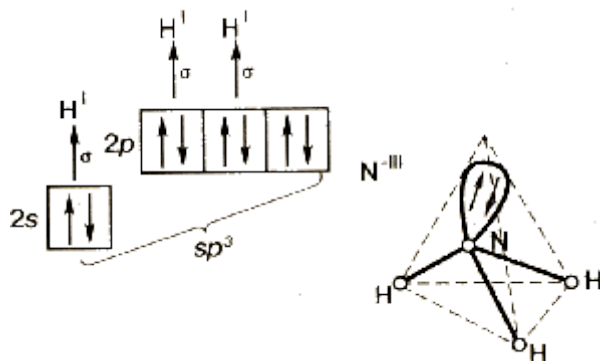
Для предсказания типа гибридизации удобно использовать **донорно-акцепторный механизм** образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их **степени окисления** – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- ☐ находят центральный атом и определяют число связей (по числу концевых атомов);
- ☐ определяют степени окисления атомов в частице
- ☐ составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- ☐ если это необходимо проделывают то же самое для концевых атомов
- ☐ изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- ☐ отмечают орбитали участвующие в образовании связей с концевыми атомами
- ☐ определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- ☐ по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы

Наличие π -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле NO_2 (sp^2 -гибридизация) увеличивается от 120° до 134° .

Кратность связи азот–кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной σ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбиталей атома азота, не участвующих в гибридизации (1) к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих π -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация π -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом).



В случае sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы,

равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако sp^3d -гибридизации отвечает **тригональная бипирамида**, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны 120° , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны 90° . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы (рис. 27). Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле XeOF_2), то в случае sp^3d -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды (рис. 28).

Дипольные моменты молекул

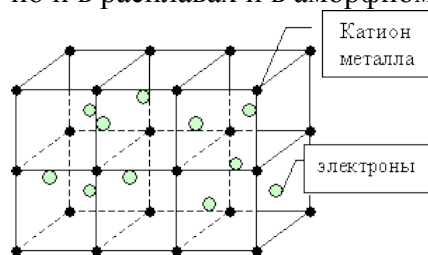
Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 и т.д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент.

Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды.

На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию (с учетом неподеленной пары электронов). Степени ионности связей азот–водород и азот–фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины - 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары (рис. 29).

12. Металлическая связь

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. "Обобществленные" электроны передвигаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе. Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах и в аморфном состоянии. Она называется металлической.



Металлическая связь - химическая связь, обусловленная наличием большого количества не связанных с ядрами подвижных электронов.

Единая система электронов в металлических веществах называется электронным газом. Металл можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в электронный газ, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов. В свою очередь, электронный газ может свободно двигаться через решетку, состоящую из ионов металла. В кристаллах металлов атомы ионизированы не полностью, и часть валентных электронов остается связанной. В результате возможно появление частично ковалентных связей между соседними атомами. Вклады ионной и ковалентной составляющей обнаружены во многих металлах. Металлическая связь имеет признаки, характерные как для ковалентной, так и для ионной связи.

Сравнение металлической связи с ионной и ковалентной

<i>Ковалентная связь</i>	<i>Металлическая связь</i>		<i>Ионная связь</i>
Образование связи за счет общих электронов	Образование связей одновременно между большим числом частиц		
Пара электронов, образующая связь, принадлежит двум связываемым атомам	Электроны, образующие связь, в равной мере принадлежат всем атомам	Взаимное притяжение между катионами металлов и электронным газом	Взаимное притяжение между катионами и анионами
Взаимное смещение атомов (при ударе) приводит к разрыву связи	Взаимное смещение катионов (при ударе) не приводит к разрыву связи		Взаимное смещение катионов и анионов (при ударе) приводит к разрыву связи

Важнейшим признаком металлов считают высокую электропроводность, которая уменьшается с ростом температуры. Электроны в металле беспорядочно движутся, переходя от одного атома к другому. А положительно заряженные ионы лишь слегка колеблются около своего положения в кристаллической решетке. Благодаря наличию свободных, не связанных с определенными атомами электронов, металлы хорошо проводят электрический ток и тепло. При нагревании металла колебания катионов усиливаются. Электронам труднее продвигаться между ними, поэтому электрическое сопротивление металла увеличивается.

Наличие свободных электронов обуславливают высокую теплопроводность металлов и характерный металлический блеск. Их высокая пластичность и ковкость связаны с возможностью взаимного смещения катионов в металлической кристаллической решетке без разрыва химической связи.

Физические свойства металлов, такие как высокую тепло- и электропроводность, пластичность и ковкость, характерный (металлический) блеск можно объяснить исходя из представлений об электронном газе. Однако количественные расчеты с использованием такой модели строения металлических кристаллов не всегда приводят к результатам, совпадающим с экспериментальными данными. Поэтому для более строгого описания состояния электронов в металле используют квантово-химические методы.

13. Межмолекулярное взаимодействие

Силы ван-дер-Ваальса

Межмолекулярное взаимодействие - взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я.Д. Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание **межмолекулярные взаимодействия** для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

Ван-дер-ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl_2 между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

Ориентационное взаимодействие

Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.



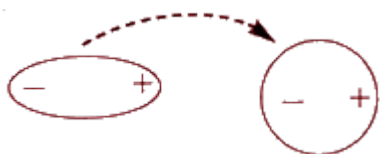
Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия Кeesома) выражается соотношением:

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3,$$

где μ_1 и μ_2 - дипольные моменты взаимодействующих диполей, r - расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

Индукционное взаимодействие

Если рядом с полярной молекулой окажется полярная, она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы.



Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (энергия [Дебая](#)) определяется выражением:

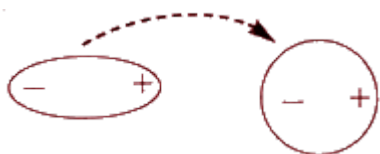
$$E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6,$$

где $\mu_{\text{нав}}$ - момент наведенного диполя.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие

Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:



Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) дается соотношением:

$$E_L = -2 \mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6,$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ - момент мгновенного диполя. Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими. Значения энергии такого притяжения зависят размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти связи очень слабые - самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

Межмолекулярное отталкивание

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться. Энергия отталкивания дается выражением

$$E = + k / r^n,$$

где k - постоянная отталкивания, n принимает различные целые значения (5-15). Силы межмолекулярного отталкивания действуют на очень малых расстояниях.

Общее уравнение межмолекулярного взаимодействия при постоянной температуре (уравнение Леннарда-Джонсона) в большинстве случаев имеет вид

$$E_M = - a / r^6 + b / r^{12}$$

и носит название "потенциала 6-12", поскольку энергия притяжения пропорциональна $1 / r^6$, а энергия отталкивания - $1 / r^{12}$.

14. Водородная связь

Атом водорода, соединенный с атомом фтора, кислорода или азота (реже - хлора, серы или других неметаллов), может образовывать еще одну дополнительную связь. Это открытие, сделанное в восьмидесятых годах девятнадцатого столетия, связывают с именами русских химиков М.А. Ильинского и Н.Н. Бекетова. Было установлено, что некоторые водородсодержащие группы атомов часто образуют устойчивую химическую связь с электроотрицательными атомами, входящими в состав другой или той же самой молекулы. Такая химическая связь получила название водородной связи.

Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь

Водородная связь - это взаимодействие между двумя электроотрицательными атомами одной или разных молекул посредством атома водорода: $A-H \cdots B$ (чертой обозначена ковалентная связь, тремя точками - водородная связь).

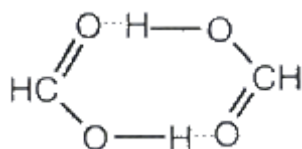
Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением атома водорода (несущим положительный заряд δ^+) к атому электроотрицательного элемента, имеющего отрицательный заряд δ^- . В большинстве случаев она слабее ковалентной, но существенно сильнее обычного притяжения молекул друг к другу в твердых и жидких веществах. В отличие от межмолекулярных взаимодействий водородная связь обладает свойствами направленности и насыщенности, поэтому ее нередко считают одной из разновидностей ковалентной химической связи. Она может быть описана с помощью метода молекулярных орбиталей как трехцентровая двухэлектронная связь.

Одним из признаков водородной связи может служить расстояние между атомом водорода и другим атомом, ее образующим. Оно должно быть меньше, чем сумма радиусов этих атомов. Чаще встречаются несимметричные водородные связи, в которых расстояние $H \cdots B$ больше, чем $A-H$. Однако в редких случаях (фтороводород, некоторые карбоновые кислоты) водородная связь является симметричной. Угол между атомами во фрагменте $A-H \cdots B$ обычно близок к 180° . Наиболее сильные водородные связи образуются с участием атомов фтора. В симметричном ионе $[F-H-F]^+$ энергия водородной связи равна 155 кДж/моль и сопоставима с энергией ковалентной связи. Энергия водородной связи между молекулами воды уже заметно меньше (25 кДж/моль).

Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь

Водородные связи обнаружены во многих химических соединениях. Они возникают, как правило, между атомами фтора, азота и кислорода (наиболее электроотрицательные элементы), реже - при участии атомов хлора, серы и других неметаллов. Прочные водородные связи образуются в таких жидких веществах, как вода, фтороводород, кислородсодержащие неорганические кислоты, карбоновые кислоты, фенолы, спирты, аммиак, амины. При кристаллизации водородные связи в этих веществах обычно сохраняются. Поэтому их кристаллические структуры имеют вид цепей (метанол), плоских двумерных слоев (борная кислота), пространственных трехмерных сеток (лед).

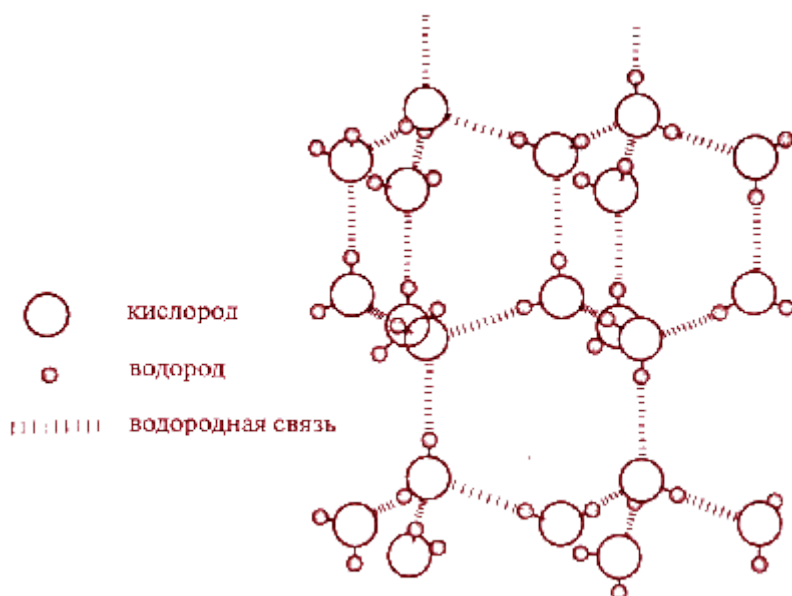
Если водородная связь объединяет части одной молекулы, то говорят о внутримолекулярной водородной связи. Это особенно характерно для многих органических соединений (рис. 42). Если же водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы и атомом неметалла другой молекулы (межмолекулярная водородная связь), то молекулы образуют довольно прочные пары, цепочки, кольца. Так, муравьиная кислота и в жидком и в газообразном состоянии существует в виде димеров:



а газообразный фтороводород содержат полимерные молекулы, включающие до четырех частиц HF. Прочные связи между молекулами можно найти в воде, жидком аммиаке, спиртах. Необходимые для образования водородных связей атомы кислорода и азота содержат все углеводы, белки, нуклеиновые кислоты. Известно, например, что глюкоза, фруктоза и сахароза прекрасно растворимы в воде. Не последнюю роль в этом играют водородные связи, образующиеся в растворе между молекулами воды и многочисленными OH-группами углеводов.

Аномалии свойств, обусловленные наличием водородной связи

Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды. Трехатомная молекула H_2O образует четыре водородные связи. В их образовании принимают участие оба атома водорода, а атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, образует две водородные связи с атомами водорода соседних молекул воды.



Если бы не было водородных связей, то температуры плавления и кипения воды были бы существенно ниже, как это наблюдается у других водородных соединений неметаллов

Температуры кипения халькогеноводородов

	H ₂ Te	H ₂ Se	H ₂ S	H ₂ O
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-2	-42	-60	100

Сильные водородные связи между молекулами воды препятствуют ее плавлению и испарению.

Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды - при плавлении ее плотность возрастает. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода - из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая "ажурная" структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда около 10% водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объема воды. Это происходит со всеми веществами.

Но, с другой стороны, водородные связи продолжают разрушаться, а это должно приводить к уменьшению объема воды. В результате плотность воды изменяется неравномерно. Наибольшее значение (1,00 г/мл) она имеет при температуре 4 °С. Такова зимняя температура вблизи дна пресноводных водоемов, где скапливается вода с максимальной плотностью.

При замерзании вода расширяется и занимает больший объем. Плотность льда (0,92 г/мл) - меньше, чем плотность жидкой воды. Поэтому лед плавает на поверхности воды. Если бы у льда была более высокая плотность, по мере замерзания он опускался бы на дно, что сделало бы жизнь в водоемах зимой невозможной.

Наличие водородных связей влияет и на кислотные свойства многих веществ. Фтороводородная кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот является

слабой так как атомы водорода связаны сразу с двумя атомами фтора, что препятствует их отщеплению (по той же причине большинство карбоновых кислот являются слабыми). Благодаря особо прочным водородным связям фтороводородная кислота - единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли, например NaHF_2 .

15. Агрегатное состояние вещества

В обычных условиях химические частицы не существуют индивидуально. Они образуют вещества в соответствующем агрегатном состоянии: газовом, жидком или твердом. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое не приводит к изменению его состава, но сопровождается изменением его структуры.

Твердые тела характеризуются устойчивостью формы. Составляющие их атомы, ионы и молекулы совершают малые колебания относительно некоторых фиксированных положений. Связь между атомами в твердых телах может быть ионной, ковалентной, металлической, водородной. Возможно образование межмолекулярных связей. Во многих твердых телах одновременно присутствует несколько типов связей.

Вещества, находящиеся в жидком состоянии, текучи, не обладают определенной формой и стремятся сохранить свой объем. **Жидкости** характеризуются сильным взаимным притяжением молекул и наличием ближнего порядка в их расположении. Молекулы жидкости совершают частые столкновения с ближайшими соседями и относительно более редкие перемещения, приводящие к смене окружения. Влияние жидкой среды на протекание химических процессов может быть весьма значительным, особенно если молекулы жидкого вещества полярны.

Газовое состояние характеризуется слабым взаимодействием составляющих вещество частиц. В результате свободного движения молекул газы заполняют весь предоставляемый им объем. Газообразные вещества обычно химически более активны, чем жидкие и твердые.

Особое состояние газообразных веществ - **плазма** (в переводе с греческого "*вылепленное, оформленное*"). **Плазма** - частично или полностью ионизированный газ - образуется в результате термической ионизации атомов и молекул при высоких температурах, под действием электромагнитных полей большой напряженности, при облучении газа потоками заряженных частиц высокой энергии. Плазма отличается от нейтрального газа тем, что в ней наблюдается одновременное взаимодействие большого числа частиц. Кроме того, влияние электрических и магнитных полей на плазму приводит к появлению в ней пространственных зарядов и токов. В состоянии плазмы находится подавляющая часть вещества вселенной: звезды, галактические туманности, межзвездная среда. Около Земли плазма существует в виде "солнечного ветра".

Подавляющее большинство химических реакций происходит в газах или жидкостях (в том числе в **растворах**), где химические частицы значительно более подвижны. Реакции в твердых телах встречаются очень редко. К ним относятся, например, твердофазная полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии под действием радиоактивного излучения или ускоренных электронов.

16. Конденсированное состояние вещества. Жидкости.

Любое вещество может находиться в одном из четырех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном или в виде плазмы. При низких температурах и(или) высоких

давлениях все вещества находятся в твердом состоянии. Твердое и жидкое состояние вещества называют конденсированным состоянием.

Жидкости характеризуются компактным расположением частиц, что вызывает малую их сжимаемость по сравнению с газами. Частицы в жидкости образуют лабильные упорядоченные агрегаты ("ближний порядок"), разделенные областями беспорядочного расположения частиц. Агрегаты частиц не имеют резких границ: перемещаясь в жидкости, они теряют одни частицы и приобретают другие, могут полностью разрушиться и возникнуть вновь. При понижении температуры агрегаты частиц увеличиваются и размерах, приобретают большую стабильность и упорядоченность в расположении частиц. Вблизи температуры кристаллизации агрегаты превращаются в зародыши кристаллизации твердой фазы.

Жидкости отличаются от твердой фазы большей подвижностью частиц, текучестью и изотропностью, то есть одинаковостью физических свойств по различным направлениям. Между частицами жидкости существуют равномерно распределенные по объему и перемещающиеся пустоты с размерами, сопоставимыми с размерами частиц.

Жидкости присущ определенный объем. Она стремится принять такую форму, которая способствовала бы минимальной площади ее поверхности, так как для увеличения поверхности жидкости требуется дополнительная энергия, которая определяется поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение возникает из-за неуравновешенности межмолекулярных сил, действующих у поверхности жидкости. Оно минимально, когда жидкость принимает сферическую форму.

Строение жидкой воды

Наличие водородных связей в воде вызывает появление ряда характерных свойств. Прежде всего, ассоциация молекул воды ведет к повышению температур плавления и кипения по сравнению со значениями, ожидаемыми из сравнения соответствующих величин для других галкогеноводородов. Увеличение полярности агрегатов молекул воды проявляется также в повышении диэлектрической проницаемости. Для воды при 25 °С она равна 78,5. Свойства жидкой воды как растворителя и сольватирующего агента также в значительной мере определяется способностью ее молекул выступать донором или акцептором при образовании водородных связей.

Способность к образованию водородных мостиков у воды выражена особенно сильно благодаря тому, что в каждой молекуле имеются два атома водорода и две неподеленные электронные пары, которые могут быть акцепторами атомов водорода. В жидкой воде находятся в динамическом равновесии молекулярные ассоциаты, содержащие до 100 молекул воды, представляющие собой осколки структуры льда. На основе анализа кривых радиального распределения электронной плотности, полученных методом рентгеноструктурного анализа, был сделан вывод, что ближайшее окружение каждой молекулы воды состоит из четырех-пяти молекул, образующих первую гидратную оболочку, что отражается в наличии максимума на кривой радиального распределения. На больших расстояниях обнаруживаются другие максимумы, соответствующие более удаленным гидратным оболочкам.

Отдельные молекулы воды могут путем быстрого обмена ($\sim 10^{-11}$ с) присоединяться к ассоциату или отщепляться от него. В этих агрегатах (кластерах) имеют не только тетраэдрические (как в твердой воде), но и нететраэдрические (изогнутые) водородные мостики, в которых атомы водорода несколько смещены в сторону от линии,

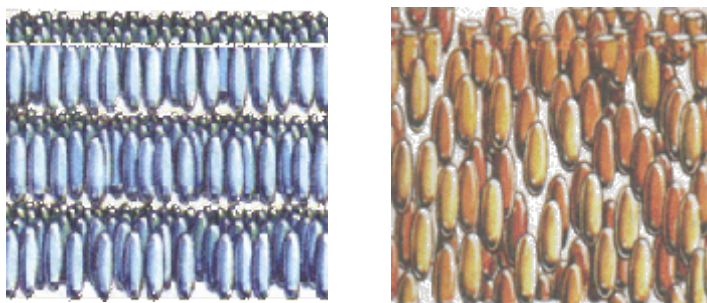
соединяющей атомы кислорода. Таким образом, упаковка молекул воды становится более плотной, что проявляется в аномальном увеличении плотности при плавлении льда. Лишь при температуре выше 4 °С эффект разрушения тетраэдрической структуры перекрывается обычным термическим расширением благодаря усилению теплового движения молекул.

Кластерной структурой объясняются и другие аномалии воды - высокие значения теплоты испарения, поверхностного натяжения и удельной теплоемкости а также влияние на свойства воды растворенных в ней веществ.

Жидкие кристаллы

При охлаждении некоторых жидких веществ появляется новое их состояние, похожее и на жидкое, и на твердое. В этом состоянии вещество полупрозрачно или непрозрачно, сохраняет текучесть, но уже имеет анизотропные свойства и обладает определенной упорядоченностью структуры.

Такое состояние вещества называют **жидкокристаллическим**. Жидкокристаллическое состояние было открыто в результате наблюдений за процессами плавления. При плавлении некоторых веществ образуется мутная жидкость, обладающая светорассеянием и двойным лучепреломлением. Образование жидкокристаллического состояния при плавлении сопровождается частичным разрушением дальнего порядка. При дальнейшем нагревании мутный расплав переходит в прозрачную жидкость, обладающую **изотропными** свойствами.



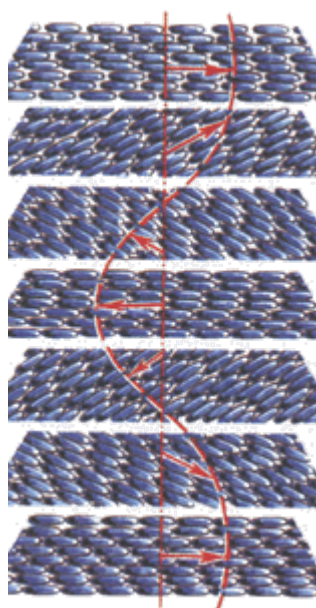
По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц. Поэтому жидкокристаллическое состояние часто называют **мезоморфным** ("мезос" - промежуточный), а само вещество - мезофазой. Наиболее часто жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ, молекул которых имеют удлиненную или дискообразную форму.

Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и кристаллам, обусловлено особенностью внутренней молекулярной структуры жидких кристаллов. Различаются три основных типа жидких кристаллов: **смектический, нематический и холестерический**.

Смектические (от греч. "смекма" - мыло) жидкие кристаллы могут быть образованы веществами, молекулы которых имеют вытянутую сигарообразную форму, причем они ориентированы параллельно друг другу и образуют тонкий слой. Внутри слоев, в боковых направлениях, строгая периодичность в расположении молекул отсутствует.

Смектическими жидкими кристаллами являются, например, радужные мыльные пузыри. Смектический слой обладает важнейшим свойством твердого кристалла - анизотропией оптических свойств, так как вдоль длинной оси молекул свет распространяется с меньшей скоростью, чем поперек нее, и показатели преломления в жидком кристалле в этих направлениях различны.

Второй тип жидкокристаллических веществ называется **нематическим** (от греч. "нема" - "нить"). Эти вещества содержат нитевидные частицы, которые либо прилипают к стенкам сосуда, либо остаются свободными. Эти нити выглядят "причесанными" и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз. Подходящая аналогия для нематических жидких кристаллов - длинная коробка с короткими карандашами, которые могут свободно поворачиваться вокруг своей оси, перемещаться вдоль коробки, но никогда не встают поперек. Нематические жидкие кристаллы не такие упорядоченные, как смектические. Тем не менее они тоже оптически анизотропны и под микроскопом дают "муаровую" текстуру с чередующимися светлыми и темными полосами. Частицы нематического жидкого кристалла реагируют на электрическое и магнитное поле так же, как железные опилки, располагаясь самым упорядоченным образом вдоль силовых линий поля.



Холестерические жидкие кристаллы - это в основном производные холестерина. Здесь плоские и длинные молекулы собраны в слои (как у смектических), но внутри каждого слоя расположение частиц похоже больше на нематические жидкие кристаллы. Интересно то, что тончайшие соседние молекулярные слои в холестерическом жидком кристалле немного повернуты друг относительно друга, благодаря чему стопка подобных слоев описывает в пространстве спираль. В силу столь своеобразного строения эти жидкие кристаллы обладают необычными оптическими свойствами. Обычный свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Когда бесцветный, как вода, холестерический жидкий кристалл попадает в зону с меняющейся температурой, он принимает яркую окраску.

Из каждой тысячи новых органических соединений, синтезируемых в лабораториях мира, по крайней мере, пять могут образовывать жидкие кристаллы. Универсальные свойства таких веществ позволили использовать их во многих областях науки и техники, в

частности при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, плоских экранов, термометров.

17. Твердые вещества

Строение вещества определяется не только взаимным расположением атомов в химических частицах, но и расположением этих химических частиц в пространстве. Наиболее упорядочено размещение атомов, молекул и ионов в **кристаллах** (от греческого "*кристаллос*" - лед), где химические частицы (атомы, молекулы, ионы) расположены в определенном порядке, образуя в пространстве кристаллическую решетку. При определенных условиях образования они могут иметь естественную форму правильных симметричных многогранников. Кристаллическое состояние характеризуется наличием дальнего порядка в расположении частиц и симметрией кристаллической решетки.

Для аморфного состояния характерно наличие только ближнего порядка. Структуры аморфных веществ напоминают жидкости, однако обладают гораздо меньшей текучестью. Аморфное состояние обычно неустойчиво. Под действием механических нагрузок или при изменении температуры аморфные тела могут закристаллизоваться. Реакционная способность веществ в аморфном состоянии значительно выше, чем в кристаллическом.

Аморфные вещества

Главный признак **аморфного** (от греческого "*аморфос*" - бесформенный) состояние вещества - отсутствие атомной или молекулярной решетки, то есть трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния.

При охлаждении жидкого вещества не всегда происходит его кристаллизация. при определенных условиях может образоваться неравновесное твердое аморфное (стеклообразное) состояние. В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества (углерод, фосфор, мышьяк, сера, селен), оксиды (например, бора, кремния, фосфора), галогениды, халькогениды, многие органические полимеры.

В этом состоянии вещество может быть устойчиво в течение длительного промежутка времени, например, возраст некоторых вулканических стекол исчисляется миллионами лет. Физические и химические свойства вещества в стеклообразном аморфном состоянии могут существенно отличаться от свойств кристаллического вещества. Например, стеклообразный диоксид германия химически более активен, чем кристаллический. Различия в свойствах жидкого и твердого аморфного состояния определяются характером теплового движения частиц: в аморфном состоянии частицы способны лишь к колебательным и вращательным движениям, но не могут перемещаться в толще вещества.

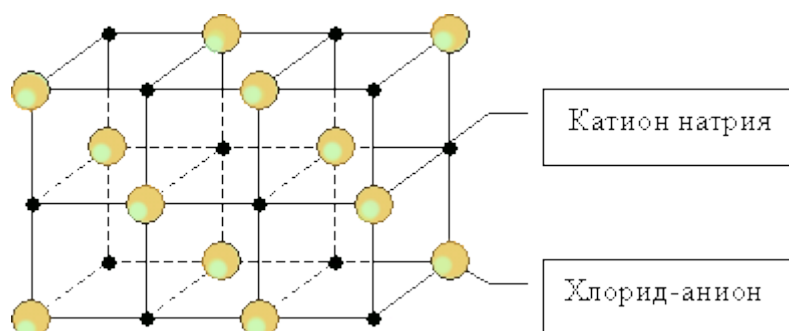
Существуют вещества, которые в твердом виде могут находиться только в аморфном состоянии. Это относится к полимерам с нерегулярной последовательностью звеньев.

Аморфные тела **изотропны**, то есть их механические, оптические, электрические и другие свойства не зависят от направления. У аморфных тел нет фиксированной температуры плавления: плавление происходит в некотором температурном интервале. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств. Физическая модель аморфного состояния до сих пор не создана.

Кристаллические вещества

Твердые **кристаллы** - трехмерные образования, характеризующиеся строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (**элементарной ячейки**) во всех направлениях. Элементарная ячейка представляет собой наименьший объем кристалла в виде параллелепипеда, повторяющегося в кристалле бесконечное число раз.

Геометрически правильная форма кристаллов обусловлена, прежде всего, их строго закономерным внутренним строением. Если вместо атомов, ионов или молекул в кристалле изобразить точки как центры тяжести этих частиц, то получится трехмерное регулярное распределение таких точек, называемое кристаллической решеткой. Сами точки называют **узлами** кристаллической решетки.



Типы кристаллических решеток

В зависимости от того, из каких частицы построена кристаллическая решетка и каков характер химической связи между ними, выделяют различные типы кристаллов.

Кристаллические решетки			
Ионные	Ковалентные	Металлические	Молекулярные

Ионные кристаллы образованы катионами и анионами (например, соли и гидроксиды большинства металлов). В них между частицами имеется ионная связь.

Ионные кристаллы могут состоять из **одноатомных** ионов. Так построены кристаллы **хлорида натрия**, **иодида калия**, **фторида кальция**. В образовании ионных кристаллов многих солей участвуют одноатомные катионы металлов и многоатомные анионы, например, нитрат-ион NO_3^- , сульфат-ион SO_4^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} .

В ионном кристалле невозможно выделить одиночные молекулы. Каждый катион притягивается к каждому аниону и отталкивается от других катионов. Весь кристалл можно считать огромной молекулой. Размеры такой молекулы не ограничены, поскольку она может расти, присоединяя новые катионы и анионы.

Большинство ионных соединений кристаллизуется по одному из структурных типов, которые отличаются друг от друга значением координационного числа, то есть числом соседей вокруг данного иона (4, 6 или 8). Для ионных соединений с равным числом катионов и анионов известно четыре основных типа кристаллических решеток: хлорида натрия (координационное число обоих ионов равно 6), хлорида цезия (координационное число обоих ионов равно 8), сфалерита и вюрцита (оба структурных типа характеризуются

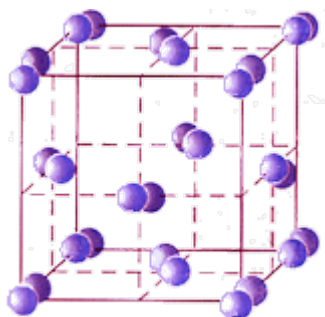
координационном числе катиона и аниона, равным 4). Если число катионов вдвое меньше числа анионов, то координационное число катионов должно быть вдвое больше координационного числа анионов. В этом случае реализуются структурные типы флюорита (координационные числа 8 и 4), рутила (координационные числа 6 и 3), кристобалита (координационные числа 4 и 2).

Обычно ионные кристаллы твердые, но хрупкие. Их хрупкость обусловлена тем, что даже при небольшой деформации кристалла катионы и анионы смещаются таким образом, что силы отталкивания между одноименными ионами начинают преобладать над силами притяжения между катионами и анионами, и кристалл разрушается.

Ионные кристаллы отличаются высокими температурами плавления. В расплавленном состоянии вещества, образующие ионные кристаллы, электропроводны. При растворении в воде эти вещества диссоциируют на катионы и анионы, и образующиеся растворы проводят электрический ток.

Высокая растворимость в полярных растворителях, сопровождающаяся электролитической диссоциацией обусловлена тем, что в среде растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ уменьшается энергия притяжения между ионами. Диэлектрическая проницаемость воды в 82 раза выше, чем вакуума (условно существующего в ионном кристалле), во столько же раз уменьшается притяжение между ионами в водном растворе. Эффект усиливается за счет сольватации ионов.

Атомные кристаллы состоят из отдельных атомов, объединенных ковалентными связями. Из простых веществ только бор и элементы IVA-группы имеют такие кристаллические решетки. Нередко соединения неметаллов друг с другом (например, диоксид кремния) также образуют атомные кристаллы.



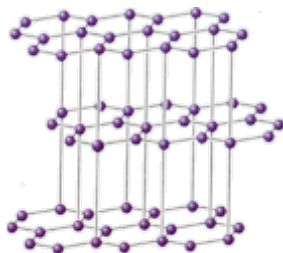
Так же как и ионные, атомные кристаллы можно считать гигантскими молекулами. Они очень прочные и твердые, плохо проводят теплоту и электричество. Вещества, имеющие атомные кристаллические решетки, плавятся при высоких температурах. Они практически нерастворимы в каких-либо растворителях. Для них характерна низкая реакционная способность.

Молекулярные кристаллы построены из отдельных молекул, внутри которых атомы соединены ковалентными связями. Между молекулами действуют более слабые межмолекулярные силы. Они легко разрушаются, поэтому молекулярные кристаллы имеют низкие температуры плавления, малую твердость, высокую летучесть. Вещества, образующие молекулярные кристаллические решетки, не обладают электрической проводимостью, их растворы и расплавы также не проводят электрический ток.

Межмолекулярные силы возникают за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных электронов одной молекулы с положительно заряженными

ядрами соседних молекул. На силу межмолекулярного взаимодействия влияет много факторов. Важнейшими среди них является наличие полярных связей, то есть смещения электронной плотности от одних атомов к другим. Кроме того, межмолекулярное взаимодействие проявляется сильнее между молекулами с большим числом электронов.

Большинство неметаллов в виде простых веществ (например, **иод** I_2 , аргон Ar, сера S_8) и соединений друг с другом (например, вода, диоксид углерода, хлороводород), а также практически все твердые органические вещества образуют молекулярные кристаллы.



Для металлов характерна металлическая кристаллическая решетка. В ней имеется металлическая связь между атомами. В металлических кристаллах ядра атомов расположены таким образом, чтобы их упаковка была как можно более плотной. Связь в таких кристаллах является делокализованной и распространяется на весь кристалл. Металлические кристаллы обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, металлическим блеском и непрозрачностью, легкой деформируемостью.

Классификация кристаллических решеток отвечает предельным случаям. Большинство кристаллов неорганических веществ принадлежит к промежуточным типам - ковалентно-ионным, молекулярно-ковалентным и т.д. Например, в кристалле **графита** внутри каждого слоя связи ковалентно-металлические, а между слоями - межмолекулярные.

Изоморфизм и полиморфизм

Многие кристаллические вещества имеют одинаковые структуры. В то же время одно и то же вещество может образовывать разные кристаллические структуры. Это находит отражение в явлениях **изоморфизма** и **полиморфизма**.

Изоморфизм заключается в способности атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах. Этот термин (от греческих "*изос*" - равный и "*морфе*" - форма) был предложен Э. Мичерлихом в 1819 г. Закон изоморфизма был сформулирован Э. Мичерлихом в 1821 г. таким образом: "Одинаковые количества атомов, соединенные одинаковым способом, дают одинаковые кристаллические формы; при этом кристаллическая форма не зависит от химической природы атомов, а определяется только их числом и относительным положением".

Работая в химической лаборатории Берлинского университета, Мичерлих обратил внимание на полное сходство кристаллов сульфатов свинца, бария и стронция и близость кристаллических форм многих других веществ. Его наблюдения привлекли внимание известного шведского химика Й.-Я. Берцелиуса, который предложил Мичерлиху подтвердить замеченные закономерности на примере соединений фосфорной и мышьяковой кислот. В результате проведенного исследования был сделан вывод, что "две

серии солей различаются лишь тем, что в одной в качестве радикала кислоты присутствует мышьяк, а в другой - фосфор". Открытие Мичерлиха очень скоро привлекло внимание минералогов, начавших исследования по проблеме изоморфного замещения элементов в минералах.

При совместной кристаллизации веществ, склонных к изоморфизму (**изоморфных** веществ), образуются смешанные кристаллы (изоморфные смеси). Это возможно лишь в том случае, если замещающие друг друга частицы мало различаются по размерам (не более 15%). Кроме того, изоморфные вещества должны иметь сходное пространственное расположение атомов или ионов и, значит, сходные по внешней форме кристаллы. К таким веществам относятся, например, квасцы. В кристаллах алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ катионы калия могут быть частично или полностью заменены катионами рубидия или аммония, а катионы алюминия - катионами хрома(III) или железа(III).

Изоморфизм широко распространен в природе. Большинство минералов представляет собой изоморфные смеси сложного переменного состава. Например, в минерале сфалерите ZnS до 20% атомов цинка могут быть замещены атомами железа (при этом ZnS и FeS имеют разные кристаллические структуры). С изоморфизмом связано геохимическое поведение редких и рассеянных элементов, их распространение в горных породах и рудах, где они содержатся в виде изоморфных примесей.

Изоморфное замещение определяет многие полезные свойства искусственных материалов современной техники - полупроводников, ферромагнетиков, лазерных материалов.

Многие вещества могут образовывать кристаллические формы, имеющие различные структуру и свойства, но одинаковый состав (**полиморфные** модификации).

Полиморфизм - способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе. Это слово происходит от греческого "*полиморфос*" - многообразный. Явление полиморфизма было открыто М. Клапротом, который в 1798 г. обнаружил, что два разных минерала - кальцит и арагонит - имеют одинаковый химический состав $CaCO_3$.

Полиморфизм простых веществ обычно называют аллотропией, в то же время понятие полиморфизма не относится к некристаллическим аллотропным формам (например, газообразным O_2 и O_3). Типичный пример полиморфных форм - модификации углерода (алмаз, лонсдейлит, графит, карбины и фуллерены), которые резко различаются по свойствам. Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго. При высоких температурах они переходят в графит. В случае алмаза это происходит при нагревании выше $1000^\circ C$ в отсутствие кислорода. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура ($1200-1600^\circ C$), но и гигантское давление - до 100 тысяч атмосфер. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и других).

В случае молекулярных кристаллов полиморфизм проявляется в различной упаковке молекул в кристалле или в изменении формы молекул, а в ионных кристаллах - в различном взаимном расположении катионов и анионов. Некоторые простые и сложные вещества имеют более двух полиморфных модификаций. Например, диоксид кремния имеет десять модификаций, фторид кальция - шесть, нитрат аммония - четыре. Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами α , β , γ , δ , ϵ ,... начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах.

При кристаллизации из пара, раствора или расплава вещества, имеющего несколько полиморфных модификаций, сначала образуется модификация, менее устойчивая в данных условиях, которая затем превращается в более устойчивую. Например, при

конденсации пара фосфора образуется белый фосфор, который в обычных условиях медленно, а при нагревании быстрее превращается в красный фосфор. При обезвоживании гидроксида свинца вначале (около 70 °C) образуется менее устойчивый при низких температурах желтый β -PbO, около 100 °C он превращается в красный α -PbO, а при 540 °C - снова в β -PbO.

Переход одной полиморфной модификации в другую называется полиморфными превращениями. Эти переходы происходят при изменении температуры или давления и сопровождаются скачкообразным изменением свойств.

Процесс перехода одной модификации в другую может быть обратимым или необратимым. Так, при нагревании белого мягкого графитоподобного вещества состава BN (нитрид бора) при 1500-1800 °C и давлении в несколько десятков атмосфер образуется его высокотемпературная модификация - **боразон**, по твердости близкий к алмазу. При понижении температуры и давления до значений, отвечающих обычным условиям, боразон сохраняет свою структуру. Примером обратимого перехода может служить взаимные превращения двух модификаций серы (ромбической и моноклинной) при 95 °C. Полиморфные превращения могут проходить и без существенного изменения структуры. Иногда изменение кристаллической структуры вообще отсутствует, например, при переходе α -Fe в β -Fe при 769 °C структура железа не меняется, однако исчезают его ферромагнитные свойства.

18. Дисперсные системы

Дисперсные системы состоят из множества мелких частиц (кристалликов, капелек, пузырьков), распределенных в однородной среде. В зависимости от размера частиц дисперсные системы условно делят на грубодисперсные (**взвеси**), содержащие частицы размером более 1 мкм (10^{-3} мм), и тонкодисперсные (**коллоидные системы**), в которых частицы имеют размеры от 1 мкм до 1 нм (10^{-6} мм). Если размеры частиц не превышают 1 нм, то такие системы уже относят к **истинным растворам**.

Образование крошечных частиц в дисперсных системах может произойти, например, при измельчении твердого вещества или распылении жидкости. Другой путь образования таких систем - конденсация из еще более мелких частиц. Таким образом в природе из переохлажденного водяного пара образуется туман. Возможно также образование дисперсных систем в результате химической реакции, если продукт реакции находится в агрегатном состоянии, отличном от агрегатного состояния реагентов. Так, при взаимодействии газообразных аммиака и хлороводорода образуется дым из твердых частиц хлорида аммония, а в результате реакции газообразного триоксида серы и водяного пара при температуре более 100 °C - туман из капелек серной кислоты.

Неоднородные смеси веществ с относительно большими размерами частичек называют **взвесями**. Со временем взвеси могут разрушаться из-за оседания частиц с более высокой плотностью (по сравнению с окружающей их средой) или за счет укрупнения частиц. Наиболее устойчивы взвеси с одинаковой плотностью образующих их веществ или с высокой вязкостью среды, препятствующей осаждению частиц.

Взвеси различаются по агрегатному состоянию образующих их веществ. Среда, в которой находятся частички вещества, может быть газообразной, жидкой или твердой. К смесям с газообразной средой относятся порошки, волокнистые материалы типа войлока, аэрозоли.

Аэрозолями называют взвеси жидких или твердых частиц в газовой среде (обычно в воздухе). К аэрозолям относятся дым, туман, пыль, смог. В аэрозольной форме сжигается все жидкое и значительная часть твердого топлива. Аэрозольные препараты используют в медицине, бытовой химии, лакокрасочной промышленности.

Частицы твердого, жидкого или газообразного вещества, распределенные в жидкой среде, образуют **суспензии**, **эмульсии** или **пены**. **Суспензии** (от латинского "суспензио" - подвешивание) - взвеси твердых частиц в жидкой среде. Частицы твердого вещества в суспензиях обычно со временем выпадают в осадок или всплывают. Суспензии используют в медицине и в быту, в строительной технологии, в производстве

лакокрасочных материалов, бумаги. **Эмульсии** - взвеси мелких капелек жидкости в другой, не смешивающейся с ней, жидкости. Это слово происходит от латинского "эмульсус" - выдоенный, так как одной из первых изученных эмульсий было молоко. Эмульсиями являются многие лекарственные и косметические средства. Широко известны водоземные краски.

Твердые тела (стеклообразные или кристаллические) могут включать твердые частички, капельки жидкости или пузырьки газа. Например, рубиновые стекла окрашены мельчайшими частицами меди или золота. Такие материалы, как пенопласты, содержат пузырьки газа.

Дисперсные системы с предельно малыми частицами называют **коллоидными системами**. В отличие от истинных растворов, в таких системах имеются границы раздела между частицами вещества и окружающей их средой. Для краткости и по исторической традиции до сих пор используется термин "**коллоиды**" (клееподобные тела), введенный в 1861 г. Т. Грэмом. Он также применил термины "золь" для коллоидных растворов и "гель" - для студнеобразных коллоидных систем. **Золь** - жидкая коллоидная система (коллоидный раствор), в которой частицы вещества, состоящие из десятков и сотен молекул или ионов, свободно перемещаются в процессе броуновского движения. Золями могут быть и расплавы, при охлаждении которых образуются так называемые твердые золи, например, цветные стекла. **Гель** (от латинского "гело" - застываю) - коллоидная система, в которой частицы образуют пространственную структуру (сетку). Хотя в большинстве гелей твердые частицы распределены в жидкой среде, они обладают некоторыми признаками твердых тел: способностью сохранять форму, твердостью, пластичностью.

Коллоидные растворы были известны еще в средние века. Восстанавливая золото, растворенное в виде соединений в воде, алхимики готовили коллоидные растворы этого металла (Парацельс называл их "золотым напитком"). В зависимости от содержания золота такие растворы имеют окраску от зеленой до рубиново-красной.

Коллоидные системы с жидкой или газовой средой довольно устойчивы: оседанию частиц препятствует броуновское движение. Для того, чтобы не допустить разрушения коллоидных систем, используют введение веществ-стабилизаторов, которые препятствуют объединению мелких частиц.

Дисперсные системы повсеместно распространены в природе. К ним относятся горные породы, грунты, почвы, атмосферные осадки, растительные и животные ткани. Они используются во многих технологических процессах. Именно в виде дисперсных систем выпускается большинство промышленных продуктов и предметов бытового потребления.

19. Нестехиометрические соединения

В 1803 г. французский химик К.-Л. Бертолле пришел к выводу, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. Однако почти все химики в те годы придерживались закона **постоянства состава веществ**, который сформулировал Ж.-Л. Пруст. Лишь через сто лет стали накапливаться факты, не подчиняющиеся стехиометрическим законам химии. Оказалось, что стехиометрические законы химии действительны только для молекулярных соединений, соединений с ковалентной связью, молекулярных и жидких веществ. Такие вещества получили название дальтони́дов.

К твердым веществам с ионной химической связью, к бесконечным трехмерным кристаллам законы постоянства состава и простых кратных отношений неприемлемы. Любой, даже чистый стехиометрический кристалл выше 0 К всегда станет нестехиометрическим из-за теплового движения атомов или ионов, часть которых может покинуть поверхность вещества. При этом в определенных пределах изменения состава вещества его кристаллическая структура остается неизменной. Такие вещества получили название **бертоллидов**. Все составы, входящие в область однородности бертоллида равноправны, и каждый представляет собой химическое соединение. Весь бертоллид в

целом есть непрерывный набор химических соединений, обладающих одной и той же структурой.

Бертоллиды занимают промежуточное положение между стехиометрическими соединениями и твердыми растворами.

Явления нестехиометрии всегда сопровождаются нарушениями периодичности кристаллической решетки. Идеальный монокристалл характеризуется закономерной последовательностью в повторяющемся расположении частиц в трехмерном пространстве, то есть идеальной кристаллической решеткой. Реальные монокристаллы содержат в огромном количестве дефекты (от латинского "*дефектус*" - недостаток, изъян) кристаллической решетки. На стехиометрию влияют, прежде всего, точечные и линейные дефекты.

Точечные дефекты представляют собой нарушения решетки в изолированных друг от друга узлах и межузельных пространствах. К точечным дефектам относят вакансии - не занятые частицами узлы кристаллической решетки, межузлия - примесные атомы в узлах решетки или между узлами, а также собственные атомы или ионы кристалла, сместившиеся из своих нормальных положений в узлах решетки. При переходе атомов или ионов из объема кристалла на его поверхность возникают так называемые дефекты Шоттки, при переходе атомов или ионов из узлов решетки в межузельное пространство - дефекты Френкеля.

Появление вакансии вызывает нарушение стехиометрического соотношения между катионами и анионами вещества. Управлять этим процессом можно, вводя избыток того или иного собственного иона извне при синтезе соединения. При этом соблюдается закон постоянства заряда (кристалл должен быть электронейтральным). Поэтому отсутствие катиона приводит к изменению степени окисления одного из катионов решетки на более высокую, а отсутствие аниона - появление в кристалле свободных электронов.

Линейные дефекты (дислокации) могут быть краевыми или винтовыми. Краевая дислокация представляет собой край атомной поверхности, которая обрывается внутри кристалла, не доходя до его поверхности. Краевые дислокации могут перемещаться внутри кристалла и выходить на его поверхность вдоль плоскости скольжения. При наличии смещенных относительно друг друга плоскостей скольжения возникает винтовая дислокация. Пересечение дислокаций приводит к появлению точечных дефектов.

Выделяют **четыре основных типа** нестехиометрических соединений: соединения с избытком катионов вследствие анионных вакансий, соединения с избытком катионов в межузельных пространствах, соединения с избытком анионов вследствие катионных вакансий, соединения с избытком анионов в межузельных пространствах.

В нестехиометрических соединениях (**бертоллидах**) соотношение чисел противоположных ионов не может быть выражено целыми числами. Общим обозначением бертоллидов, когда размер отклонения от стехиометрического состава неизвестен, является знак " \approx " ($\approx \text{FeO}$, $\approx \text{TiO}$). Если колебания в составе известны, то в формулу вводят переменное число x и указывают пределы его изменения, например Na_xWO_3 ($0,3 \leq x \leq 0,9$). Если надо показать, что переменный коэффициент имеет небольшое значение, то используют букву δ : $\text{Pb}^{1-\delta}\text{S}$ ($0 \leq \delta \leq 0,005$). Если конкретный состав бертоллида известен, то он указывается непосредственно, например $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$.

К нестехиометрическим соединениям относятся практически все твердые вещества с ионной и атомной кристаллической решеткой, в том числе оксиды, гидриды, карбиды, нитриды, сульфиды.

Оксиды многих металлов имеют вакансии в узлах решетки либо кислорода, либо металла. Так у Fe_xO ($x \sim 0,84-0,96$) появление каждой катионной вакансии на месте иона Fe^{2+} сопровождается образованием двух ионов Fe^{3+} в двух других узлах для компенсации зарядов. Нестехиометрическими соединениями являются гидриды почти всех металлов. Атомы водорода могут внедряться в межузельное пространство металла, забирая у него электроны и образуя ионную химическую связь, например, в гидридах лантаноидов

LaH_{3+x} . Атом водорода, попадая в межузельное пространство, могут также отдавать свой электрон атому металла, образуя соединения со смешанной металло-ковалентной химической связью, например $\text{VN}_{0,45}$, $\text{TaH}_{0,3-0,5}$. В нестехиометрических карбидах атомы углерода либо занимают межузельное пространство в структуре металлов, либо образуют вакансии, которые упорядоченно распределяются в решетке. Нитриды переходных элементов часто также представляют собой продукты внедрения атомов азота в полости кристаллической решетки металла, например VN_x ($x = 1,00-1,33$), TiN_x ($x = 0,38-1,20$). Поэтому они по внешнему виду и электрической проводимости напоминают металлы, отличаясь от них химической инертностью, твердостью и высокими температурами плавления.

Соединения включения, в которых молекулы и ионы ("гости") размещаются в полостях, каналах и межслойном пространстве кристалла основного соединения ("хозяина"), также часто бывают нестехиометрическими. Так, в полостях кристаллической решетки льда могут размещаться молекулы газов, образуя газовые гидраты, например $\text{Cl}_2 \cdot (7+x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{ClO}_2 \cdot (6\pm x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 \cdot (6+x)\text{H}_2\text{O}$, устойчивые при небольших положительных температурах.

Слоистая структура графита позволяет многим веществам проникать в пространство между слоями с образованием нестехиометрических слоистых соединений графита. Слоистые соединения образуют щелочные металлы, галогены, галогениды металлов, сильные кислоты, например KC_{26+x} , $\text{C} \cdot (9\pm x)\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{C}^{+}_{24+x} \cdot \text{HSO}_4^{-} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

У некоторых нестехиометрических соединений обнаружено явление сверхпроводимости, заключающееся в том, что ниже некоторой температуры T_c электрическое сопротивление этих веществ исчезает. Явление сверхпроводимости обнаружено у разнообразных по составу веществ, например NbN_x ($T_c \sim -258^\circ\text{C}$), V_3Si_x ($T_c \sim -256^\circ\text{C}$), MoTe_x ($T_c \sim -259^\circ\text{C}$). Для некоторых нестехиометрических фаз значения T_c довольно высоки. Например, у фаз состава $(\text{Ca,Sr})_6\text{Bi}_4\text{CuO}_{16+x}$ ($x \sim 0,3$) и $\text{Ca}_{1,5}\text{BaTi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,5+x}$ значения T_c равны соответственно -163 и -167°C , что выше температуры жидкого азота.

Тема 5. Термодинамика

Развитие человеческого общества, вся его деятельность неразрывно связаны с потреблением все возрастающих количеств энергии. Большая часть (почти 92%) производимой людьми энергии образуется главным образом при сгорании угля, нефтепродуктов и природного газа, т.е. получается в результате химических реакций. Превращения одних веществ в другие сопровождаются, как правило, превращением химической энергии в другие виды энергии (например, выделение или поглощение теплоты, света, возникновение электричества и т.п.). В связи с этим химии наряду с веществом приходится иметь дело и с энергией.

Изучение взаимных превращений различных форм энергии и законов этих превращений является предметом общей термодинамики. Важным разделом химии является химическая термодинамика, которая изучает переходы энергии из одной формы в другую при химических реакциях.

Химическая термодинамика позволяет ответить на важнейшие вопросы, которые возникают при изучении любой химической реакции, (зачастую не осуществляя эту реакцию в действительности). Прежде всего, химическая термодинамика позволяет:

- количественно оценить энергетические эффекты химических реакций;
- определить направление и глубину протекания химического процесса;
- оценить строение и термодинамическую устойчивость вещества;
- рассчитать энергии межатомных и межмолекулярных связей.

Ответы на эти вопросы дают возможность:

- выбрать условия проведения реакции, при которых выход нужных продуктов был бы максимальным;
- рассчитать энергетический баланс технологического процесса;
- провести расчеты химического реактора (чтобы безопасно проводить химическую реакцию, выбрать материал конструкции и т.п.), двигателей, тепловых электростанций, отопительных устройств и др., а также решать ряд других прикладных задач.

Прежде чем перейти к рассмотрению элементов химической термодинамики, определим некоторые используемые в ней понятия.

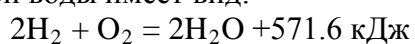
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Так, горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты. Наоборот, такие реакции, как разложение карбоната кальция, образование оксида азота(II) из азота и кислорода, требуют для своего протекания непрерывного притока теплоты извне и тотчас же приостанавливаются, если нагревание прекращается. Ясно, что эти реакции протекают с поглощением теплоты. Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ заставляет признать, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости), называется внутренней энергией вещества. При химических превращениях освобождается часть содержащейся в веществах энергии. Измеряя количество теплоты, выделяющееся при реакции (так называемый тепловой эффект реакции), мы можем судить об изменении этого запаса. При некоторых реакциях наблюдается выделение или поглощение лучистой энергии. Обычно

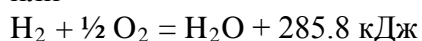
в тех случаях, когда при реакции выделяется свет, внутренняя энергия превращается в излучение не непосредственно, а через теплоту. Например, появление света при горении угля является следствием того, что за счет выделяющейся при реакции теплоты уголь раскаляется и начинает светиться. Но известны процессы, в ходе которых внутренняя энергия превращается в лучистую непосредственно. Эти процессы носят название холодного свечения или люминесценции. Большое значение имеют процессы взаимного превращения внутренней и электрической энергии. При реакциях, протекающих со взрывом, внутренняя энергия превращается в механическую – частью непосредственно, частью переходя сначала в теплоту. Итак, при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ, с одной стороны, и тепловой, лучистой, электрической или механической энергии, с другой. Реакции, протекающие с выделением энергии, называют экзотермическими, а реакции, при которых энергия поглощается, – эндотермическими. Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое практическое значение. Иногда они даже важнее, чем происходящее при данной реакции образование новых веществ. В качестве примера достаточно вспомнить реакции горения топлива. Поэтому тепловые эффекты реакций уже давно тщательно изучаются. Раздел химии, посвященный количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название термохимии.

В конце XVIII века было установлено, что если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется). Это положение вытекает из закона сохранения энергии; из него следует, что чем больше теплоты выделяется при образовании того или иного соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому вещества, при образовании которых выделяется большое количество теплоты, весьма прочны и трудно разлагаются. Результаты термохимических измерений – тепловые эффекты реакций – принято относить к одному молю образующегося вещества. Количество теплоты, которое выделяется при образовании одного моля соединения из простых веществ, называется теплотой образования данного соединения. Например, выражение «теплота образования жидкой воды равна 285,8 кДж/моль» означает, что при образовании 18 г жидкой воды из 2 г водорода и 16 г кислорода выделяется 285,8 кДж.

Если элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, то при расчете теплоты образования этот элемент берется в виде того простого вещества, которое при данных условиях наиболее устойчиво. Теплоты образования наиболее устойчивых при данных условиях простых веществ принимаются равными нулю. Теплоты же образования менее устойчивых простых веществ равны теплотам их образования из устойчивых. Например, при обычных условиях наиболее устойчивой формой кислорода является молекулярный кислород $O_2(г.)$, теплота образования которого считается равной нулю. Теплота же образования озона O_3 равна -142 кДж/моль, поскольку при образовании из молекулярного кислорода одного моля озона поглощается 142 кДж. Тепловые эффекты можно включать в уравнения реакций. Химические уравнения, в которых указано количество выделяющейся или поглощаемой теплоты, называются термохимическими уравнениями. Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс в случае экзотермической реакции и со знаком минус в случае эндотермической реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды имеет вид:



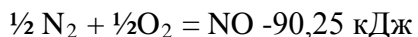
или



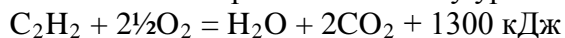
Теплота образования оксида азота(II) отрицательна и равна -90,25 кДж/моль. Соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:



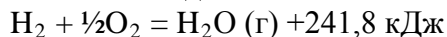
или



Важнейшей характеристикой веществ, применяемых в качестве топлива, является их теплота сгорания. Эту величину также принято относить к одному молю вещества. Таким образом, выражение «теплота сгорания ацетилена равна 1300 кДж/моль» эквивалентно термохимическому уравнению:



Величина теплового эффекта зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величинам их тепловых эффектов последние обычно указывают для случая, когда температура исходных веществ и продуктов реакции равна 25°C. При этом также подразумевается, что участвующие в реакции вещества находятся в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при этой, так называемой стандартной температуре. Если, однако, представляет интерес теплота образования вещества, находящегося в другом агрегатном состоянии, чем то, в котором оно устойчиво при 25°C, то это состояние указывается в уравнении реакции. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое - (ж), газообразное - (г). Так, теплота образования водяного пара равна 241,8 кДж/моль, соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:



Ясно, что разность между теплотой образования жидкой воды (285,8 кДж/моль) и водяного пара (241,8 кДж/моль) представляет собой отнесенную к одному молю (18 г) теплоту испарения воды при 25°C.

Термохимические расчеты.

Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, установлен в 1840 г. русским химиком акад. Г. И. Гессом. Этот принцип, известный под названием закона Гесса и являющийся частным случаем закона сохранения энергии, можно сформулировать так:

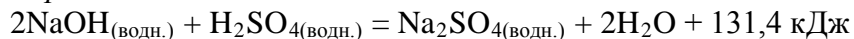
Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Рассмотрим пример, поясняющий закон Гесса. Раствор сульфата натрия можно приготовить из растворов серной кислоты и гидроксида натрия двумя способами:

1. Смешать раствор, содержащий два моля NaOH, с раствором, содержащим один моль H₂SO₄.
2. Смешать раствор, содержащий один моль NaOH, с раствором, содержащим один моль H₂SO₄, и к полученному раствору кислой соли (NaHSO₄) добавить раствор, содержащий еще один моль NaOH.

Запишем термохимические уравнения этих реакций

Первый способ:

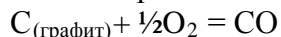


Второй способ:



Символ (водн.) означает, что вещество взято в виде водного раствора. Согласно закону Гесса, тепловой эффект в обоих случаях должен быть одним и тем же. Действительно, складывая тепловые эффекты, отвечающие двум стадиям второго способа, получаем тот же суммарный тепловой эффект, который наблюдается при первом способе проведения процесса: 61,7 + 69,7 = 131,4 кДж. Таким образом, подобно обычным уравнениям химических реакций, термохимические уравнения можно складывать. Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда их непосредственное измерение почему-либо неосуществимо. В качестве примера такого

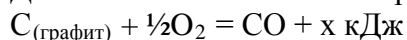
рода расчетов рассмотрим вычисление теплоты образования оксида углерода (II) из графита и кислорода. Измерить тепловой эффект реакции



очень трудно, потому что при сгорании графита в ограниченном количестве кислорода получается не оксид углерода(II), а его смесь с диоксидом углерода. Но теплоту образования CO можно вычислить, зная его теплоту сгорания (283,0 кДж/моль) и теплоту образования диоксида углерода (393,5 кДж/моль). Горение графита выражается термохимическим уравнением:

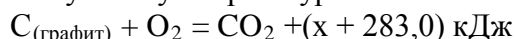


Для вычисления теплоты образования CO запишем эту реакцию в виде двух стадий



и сложим термохимические уравнения, отвечающие этим стадиям.

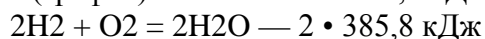
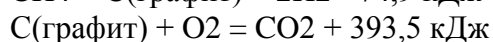
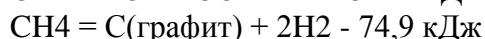
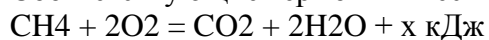
Получим суммарное уравнение:



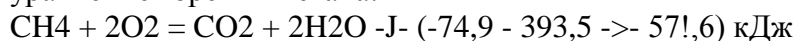
Согласно закону Гесса, тепловой эффект этой суммарной реакции равен тепловому эффекту реакции непосредственного сгорания графита, т. е. $x + 283,0 = 393,5$. Отсюда $x = 110,5$ кДж или $C_{\text{(графит)}} + \frac{1}{2}O_2 = CO + 110,5 \text{ кДж}$

Рассмотрим еще один пример применения закона Гесса. Вычислим тепловой эффект реакции сгорания метана CH_4 , зная теплоты образования метана (74,9 кДж/моль) и продуктов его сгорания — диоксида углерода (393,5 кДж/моль) и воды (385,8 кДж/моль). Для вычисления запишем реакцию горения метана сначала непосредственно, а затем разбив на стадии.

Соответствующие термохимические уравнения будут иметь вид:



Складывая последние три термохимические уравнения, отвечающие проведению реакции по стадиям, получим суммарное уравнение горения метана:



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Объектом изучения в термодинамике является система. **Система** - это совокупность тел (веществ), находящихся во взаимодействии и выделенных из внешней среды реальными или мысленными границами. Химическая система может состоять, например, из атомов, молекул, ионов и др., либо из любой их комбинации. Часть материального мира за пределами условно выделенной из него системы называется внешней средой (окружением). Различают изолированные и неизолированные системы. Последние подразделяют на закрытые и открытые системы. Изолированные системы не обмениваются с внешней средой ни энергией ($\Delta H = 0$), ни веществом. Закрытые системы могут обмениваться с внешней средой только энергией ($\Delta H \neq 0$). Открытые системы обмениваются с внешней средой и энергией ($\Delta H \neq 0$), и веществом.

Отдельная часть системы, имеющая на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающая поверхностью раздела, называется фазой. Системы, состоящие из одной фазы, называются гомогенными (например, растворы, воздух - смесь газов). Системы, состоящие из нескольких фаз, называются гетерогенными (например, вода с плавающим в ней льдом, жидкости с ограниченной взаимной растворимостью). Вещество, которое может быть выделено из

системы и существовать вне ее, называется компонентом системы (например, в водном растворе сульфата меди H_2O и CuSO_4 представляют компоненты системы). Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется набором ее свойств - параметров состояния, к которым относятся, в частности, химический состав системы (концентрация), температура, объем, давление, плотность и т.д. Состояние системы, которое характеризуется постоянством термодинамических параметров во всех точках системы и не изменяется самопроизвольно (без затраты работы), называется равновесным. В химической термодинамике свойства системы рассматриваются в ее равновесных состояниях.

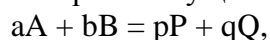
Стандартным состоянием вещества называется наиболее устойчивое его состояние при давлении 101325 Па и данной температуре. Например, при температуре ниже 0°C стандартным состоянием воды будет твердое, в интервале $0-100^\circ\text{C}$ - жидкое и при более высоких температурах - газообразное. Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются стандартными условиями протекания реакции. Для химических реакций стандартные условия означают: 1) равенство температур реагентов и продуктов реакции и 2) поддержание для каждого газообразного вещества, участвующего в реакции, постоянного давления, равного 101325 Па. Если все участники реакции находятся в конденсированном состоянии, то должно поддерживаться давление в 101325 Па. За стандартные условия принимают давление в 101325 Па и температуру, равную 298,15 К.

Переход системы из одного состояния в другое может осуществляться при различных условиях. Процесс, протекающий при постоянной температуре ($T = \text{const}$), называется изотермическим, при постоянном объеме ($V = \text{const}$) - изохорным, при постоянном давлении ($p = \text{const}$) - изобарным. Процесс, протекающий при отсутствии теплообмена между системой и окружающей средой, называется адиабатическим.

Свойство системы, которое зависит от параметров состояния и не зависит от пути, по которому система пришла в данное состояние, называется функцией состояния. Функциями состояния системы являются такие ее свойства как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), энергия Гельмгольца (A). Когда состояние системы изменяется, изменение любой функции состояния зависит только от начального (обозначим его цифрой 1) и конечного (обозначим его цифрой 2) состояний системы, но не зависит от того, каким способом осуществляется это изменение состояния. Поэтому только для функции состояния (обозначим F) справедливо равенство:

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad (1).$$

Для химической системы, состоящей из веществ A , B , P и Q , взаимодействие между которыми осуществляется в соответствии с уравнением реакции:



изменение любой термодинамической функции состояния (F) всегда определяется как разность между суммой значений функции состояния конечных веществ и суммой значений функции состояния исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции и может быть определено по формуле:

$$\Delta F = (qF(Q) + pF(P)) - (bF(B) + aF(A)) \quad (2).$$

Изменение величин соответствующих термодинамических функций, отнесенные к стандартным условиям, называются стандартными изменениями и их обозначают как $\Delta F^\circ(298\text{ K})$, например: $\Delta U^\circ(298\text{ K})$, $\Delta H^\circ(298\text{ K})$, $\Delta S^\circ(298\text{ K})$, $\Delta G^\circ(298\text{ K})$.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Существует два основных типа энергии - кинетическая (обусловленная движением тела) и потенциальная (обусловленная положением тела или его частей в пространстве). Эти два типа энергии проявляются в различных формах, например, в виде тепловой (теплота), световой (энергия излучения), химической, электрической энергии или в других формах.

Согласно закону сохранения энергии, энергия не создается из ничего и не уничтожается, а может передаваться от одного тела к другому или превращаться из одной формы в другую. Следовательно, если в течение процесса исчезает энергия определенного вида, то взамен появляется эквивалентное количество энергии другого вида. Применим представления о сохранении энергии к химическим системам.

Атомы, молекулы или ионы, составляющие химическую систему, обладают кинетической и потенциальной энергией. Кинетическая энергия обусловлена движением частиц. Это движение может быть поступательным, вращательным и колебательным (рис. 1).

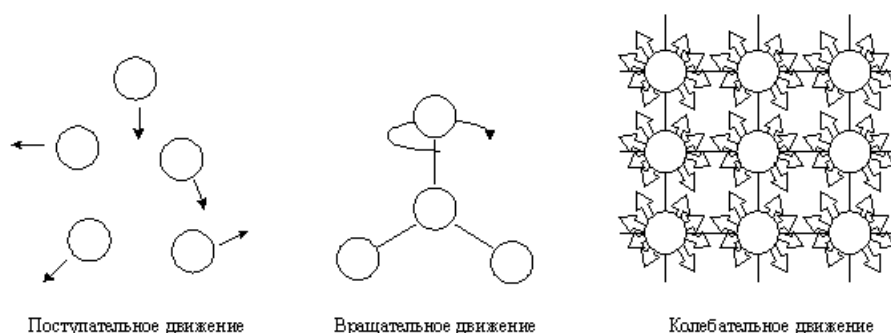


Рис. 1. Виды механического движения.

Одним из видов кинетической энергии является теплота, так как она связана с движением атомов и молекул. Потенциальная энергия частиц обусловлена их взаимодействием между собой. Например, электроны в атоме обладают потенциальной энергией по отношению к положительным зарядам в его ядре. Энергия связи - тоже одна из форм потенциальной энергии. Разрыв и образование химических связей сопровождаются изменением потенциальной энергии, так как химические связи в продуктах реакции и в исходных веществах могут существенно отличаться.

Сумма потенциальной и кинетической энергий всех частиц в системе (кроме кинетической и потенциальной энергий системы как целого) называется внутренней энергией системы (U). Абсолютное значение U не может быть определено, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, поэтому ее изменение (ΔU) определяется выражением:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3).$$

Изменение внутренней энергии системы происходит при передаче энергии системе или от нее. Существует два основных способа передачи энергии - это передача теплоты и выполнение работы. Передача энергии, вызываемая разностью температур между системой и ее окружением или между одной системой и другой системой, называется передачей теплоты. Количество энергии, передаваемое таким образом, обозначается буквой Q (Дж) и равно:

$$Q = m \cdot C_m \cdot \Delta T, \quad (4).$$

где m - масса системы (кг),

ΔT - изменение температуры (К),

C - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит система (Дж/(кг·К)).

Теплота не является свойством системы, поэтому не может быть и функцией состояния системы.

Другой формой передачи энергии является работа - W (Дж). Существуют различные виды работы. В химии работа чаще всего связана с расширением системы. Такое расширение происходит при выделении газа в ходе реакции. В этом случае работа, выполняемая системой, определяется выражением:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) \quad (5).$$

где P - внешнее давление (Па), для многих химических реакций внешнее давление равно атмосферному;

$\Delta V = V_2 - V_1$ - изменение объема системы (m^3).

Таким образом, изменение внутренней энергии (ΔU) закрытой системы равно разности сообщаемой системе теплоты Q и совершаемой ею при этом работы, т.е.

$$\Delta U = Q - W \quad (6).$$

Полученное соотношение называется первым законом термодинамики. Этот закон представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии, так как показывает, что изменение внутренней энергии системы (ΔU) связано только с передачей энергии системе или от нее.

ТЕРМОХИМИЯ

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭНТАЛЬПИЯ

Обычно химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами. Тепловым эффектом называется суммарное количество энергии, выделенной или поглощенной системой в результате реакции, проводимой при постоянной температуре. Раздел химии, который изучает тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, называется термохимией.

Согласно первому закону термодинамики (уравнение 4.6) количество выделенной или поглощенной системой теплоты Q определяется равенством:

$$Q = \Delta U + W.$$

Подставив выражение (5) в (6), получим равенство: $Q = \Delta U + \Delta V, \quad (7).$

определяющее тепловой эффект химической реакции. Из равенства (7) следует, что тепловой эффект реакции зависит от того, в каких условиях она протекает. В изохорном

процессе $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, следовательно, тепловой эффект реакции Q_V равен изменению внутренней энергии системы: $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$, т.к. $W = 0$ (8).

В изобарном процессе $p = \text{const}$, следовательно, тепловой эффект реакции Q равен:

$$Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

Обозначим: $U + p \cdot \Delta V = H$ (9).

Величина H называется энтальпией или теплосодержанием системы. Поэтому тепловой эффект химической реакции при изобарном процессе равен изменению энтальпии системы: $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$ (10).

или $Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$ (10a).

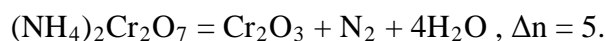
Энтальпия, также как и внутренняя энергия, является термодинамической функцией состояния системы.

Для реакций, в которых участвуют только твердые и жидкие вещества, член $p \cdot \Delta V$ в уравнении (10a) пренебрежимо мал или равен нулю. Для подобных реакций выполняется соотношение $\Delta H \gg \Delta U$. Для газофазных реакций, протекающих с участием газообразных веществ, изменение объема значительно. Если $\Delta V > 0$, т.е. происходит расширение, то $\Delta H > \Delta U$; если $\Delta V < 0$, т.е. происходит сжатие, то $\Delta H < \Delta U$. Произведение $p \cdot \Delta V$ для таких реакций можно рассчитать из уравнения идеального газа:

$$p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot T \text{ или}$$

$$p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T,$$

где Δn - изменение числа моль газа, определяемое из уравнения реакции; например,



Химические реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими. При этом в изохорном процессе внутренняя энергия системы уменьшается, т.е. $\Delta U < 0$ (т.к. $U_2 < U_1$), а в изобарном процессе - энтальпия уменьшается, т.е. $\Delta H < 0$ (т.к. $H_2 < H_1$) (рис. 2).

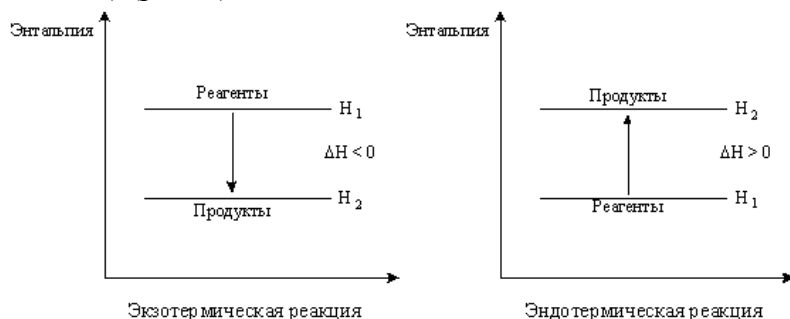


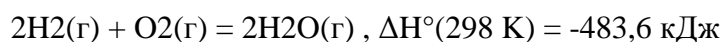
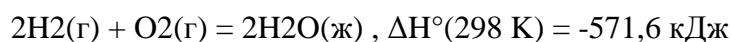
Рис. 2. Изменение энтальпии системы: а) в экзотермической; б) в эндотермической реакциях.

Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются эндотермическими. При этом в изохорном процессе $\Delta U > 0$, в изобарном процессе - $\Delta H > 0$.

0. Уменьшение энтальпии в экзотермических процессах означает, что суммарная энергия, содержащаяся в продуктах реакции в виде энергии химических связей, межмолекулярных взаимодействий, молекулярных колебаний и т.д. меньше суммарной энергии исходных веществ (реагентов). И наоборот, увеличение энтальпии в эндотермических процессах означает, что суммарная энергия, содержащаяся в продуктах реакции больше суммарной энергии исходных веществ.

Изменение энтальпии при стандартном состоянии веществ, участвующих в реакции или при фазовом превращении, обозначается $\Delta H^\circ(T)$ и $\Delta H^\circ(298\text{ K})$, если температура системы T или $298,15\text{ K}$.

Тепловые эффекты химических реакций зависят не только от условий (температура, давление, объем), в которых они протекают, но и от количества веществ, участвующих в реакции, и их физического состояния. Поэтому для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, их характеризуют изменением энтальпии при стандартных условиях, соответствующим конкретному уравнению химической реакции. Уравнения химических реакций, в которых указаны их тепловые эффекты и агрегатные состояния (г-газовое, ж-жидкое, к-кристаллическое, т-твердое) или аллотропные модификации (например, а-сера, b-сера) веществ, называются термохимическими уравнениями реакций. Например:



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Тепловые эффекты химических реакций можно определить экспериментально или расчетным путем. Измерение тепловых эффектов называется калориметрией. В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный русским ученым Г.И. Гессом (1840 г.):

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Это означает, что если какую-либо реакцию представить в виде нескольких последовательных стадий, то тепловой эффект данной реакции будет равен сумме тепловых эффектов каждой стадии (рис. 3).

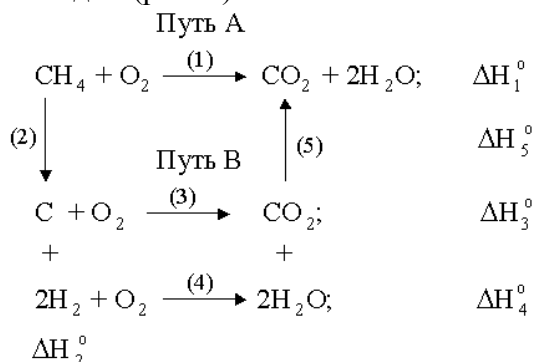
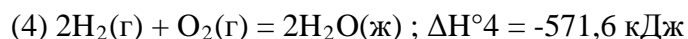
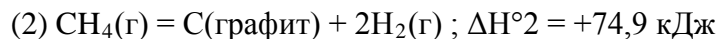


Рис. 3. Иллюстрация к закону Гесса.

Например, тепловой эффект реакции горения метана равен $\Delta H^\circ = -890,2\text{ кДж}$



Пусть это превращение представляет собой “Путь А”, проходящий через стадию (1). Можно представить протекание данной реакции через “Путь В”, проходящий через ряд промежуточных стадий (2), (3), (4) и (5), где стадия (5) = (3) + (4). Тепловые эффекты каждой из этих стадий равны соответственно:



Согласно закону Гесса сумма тепловых эффектов на каждой стадии “Пути В” будет равна тепловому эффекту реакции горения метана на “Пути А”:

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_5 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

$$-890,2 = 74,9 - 393,5 - 571,6 \text{ (кДж)}$$

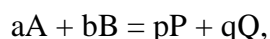
Экспериментально было установлено (закон Ломоносова - Лавуазье - Лапласа), что тепловые эффекты прямой и обратной реакций численно равны, но противоположны по знаку.

Так, если прямая реакция экзотермическая, то обратная - эндотермическая:

Из закона Гесса вытекают два важных в практическом отношении следствия.

Первое следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

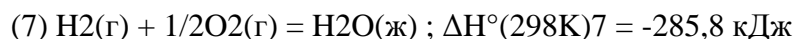
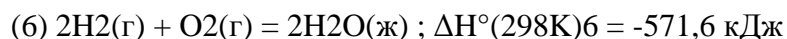
Так для реакции, протекающей по уравнению:

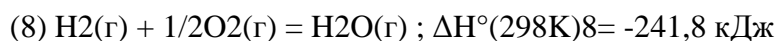


тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$\Delta H = [p\Delta H(\text{P}) + q\Delta H(\text{Q})] - [a\Delta H(\text{A}) + b\Delta H(\text{B})] \quad (11).$$

Энтальпия (теплота) образования - это тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ: ΔH [Дж/моль; кДж/моль]. Обычно в расчетах используют стандартные энтальпии образования. Стандартная энтальпия образования $\Delta H^\circ(298 \text{ К})$ это тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$). Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный O_2 , кристаллический I_2 и т.д.) принимают равными нулю. Например, окисление водорода можно представить тремя уравнениями:





Каждому уравнению соответствует определенное значение теплового эффекта. И только тепловой эффект реакции, описываемой уравнением (7), будет равен стандартной теплоте образования воды $\Delta\text{H}^\circ(298 \text{ K})_7 = \Delta\text{H}^\circ(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}(\text{ж}))$. Согласно этому уравнению в реакции образуется 1 моль воды, стандартным состоянием которой при 298 К является жидкое.

Теплота образования является мерой термодинамической устойчивости (прочности) сложного вещества относительно простых веществ, из которых оно образовано. Можно утверждать, что чем более отрицательное значение имеет стандартная энтальпия образования вещества, тем оно устойчивее. Согласно закону Ломоносова - Лавуазье - Лапласа теплота (энтальпия) образования сложного вещества равна по величине, но противоположна по знаку теплоте (энтальпии) разложения вещества ($\Delta\text{dH}^\circ(\text{T})$):

$$\Delta\text{H}^\circ(298 \text{ K}) = |-\Delta\text{dH}^\circ(298 \text{ K})|$$

Второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий (теплот) сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий (теплот) сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Энтальпия (теплота) сгорания - это тепловой эффект сгорания 1 моль горючего вещества до продуктов предельного окисления (до образования высших оксидов): $\Delta\text{сH}$ [Дж/моль, кДж/моль].

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta\text{сH}^\circ(298 \text{ K})$ - это тепловой эффект реакции сгорания в кислороде 1 моль данного вещества при стандартных условиях. Например, тепловой эффект реакции сгорания 1 моль метана в стандартных условиях равен стандартной теплоте сгорания метана:



т.е. $\Delta\text{H}^\circ(298 \text{ K}) = \Delta\text{сH}(298 \text{ K}, \text{CH}_4(\text{г})) = -890,2 \text{ кДж/моль}$.

Энтальпии сгорания кислорода и высших оксидов равны нулю. Следует четко разграничивать два различных понятия - энтальпия образования и энтальпия сгорания вещества, хотя численные значения этих величин в некоторых случаях совпадают. Например, стандартные энтальпии сгорания водорода и углерода равны стандартным энтальпиям образования CO_2 и H_2O .

Закон Гесса распространяется не только на химические реакции, но и на различные физико-химические процессы, сопровождающиеся энергетическими эффектами: растворение, сольватацию (гидратацию), фазовые превращения (плавление, испарение, возгонка, затвердевание (кристаллизация), конденсация, сублимация) (рис. 4).

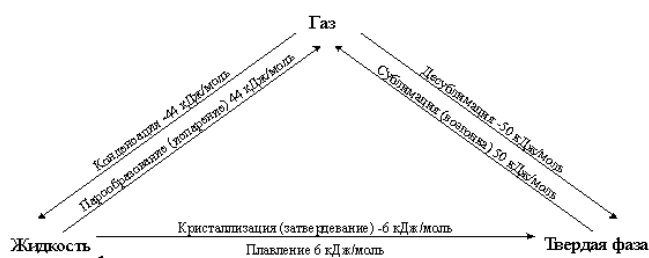


Рис. 4. Схема перехода вещества из одного фазового состояния в другое. Приведены численные значения стандартных энтальпий фазовых переходов для воды.

Закон Гесса и его следствия справедливы и используются также для расчета энергии химической связи, энергии кристаллической решетки, энергии межмолекулярного взаимодействия, энтальпии растворения и сольватации (гидратации) и т.д. Закон Гесса справедлив для тех взаимодействий, которые протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении, а единственным видом совершаемой работы является работа против сил внешнего давления. Тепловые эффекты реакций, в результате которых совершается другая работа, например, электрическая работа, не могут быть вычислены по закону Гесса, так как их теплоты являются функциями пути.

НАПРАВЛЕНИЕ ТЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При изучении химических процессов прежде всего необходимо установить их принципиальную осуществимость, оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания при заданных условиях.

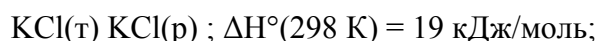
САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Самопроизвольным называется процесс, который осуществляется без затраты работы (энергии) извне. Так, самопроизвольно камни скатываются с горы, теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому, а химические реакции достигают состояния равновесия. В обратном направлении самопроизвольный процесс идти не может.

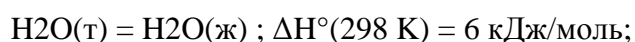
По-видимому, протекание рассмотренных и других процессов определяется какой-то причиной или, как принято говорить, движущей силой. Одной из составляющих (причем наиболее значимой) движущей силы всех (в том числе и химических) самопроизвольно идущих процессов является тенденция к понижению энергии системы. При падении камень теряет свою потенциальную энергию, которая в итоге (в момент его удара о землю) превращается в тепловую энергию окружающей среды. Экзотермические реакции, при протекании которых выделяется теплота, сопровождаются уменьшением химической потенциальной энергии. Экзотермические реакции, как правило, идут самопроизвольно.

Однако тенденция к достижению минимальной энергии не является единственным фактором, определяющим направление самопроизвольного процесса. На это указывает возможность самопроизвольного протекания не только экзотермических, но и эндотермических реакций. Так, например, самопроизвольно идут следующие эндотермические процессы:

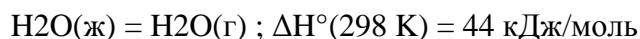
- растворение хлорида калия в воде:



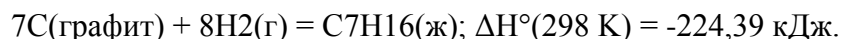
- плавление льда при комнатной температуре:



- испарение воды:



и другие. В то же время в стандартных условиях невозможно осуществить экзотермический процесс синтеза, например, н-гептана C_7H_{16} , протекающего по уравнению:



Таким образом, тепловой эффект реакции не является критерием направления течения процесса. Другими словами, первый закон термодинамики не позволяет судить о способности химических процессов к самопроизвольному протеканию.

ЭНТРОПИЯ

В природе протекание большинства процессов, в том числе и химических, сопровождается не только энергетическими эффектами, но и изменением в упорядочении расположения частиц относительно друг друга. Рассмотренные выше примеры превращений имеют одно общее свойство: в каждом случае состояние продуктов характеризуется большей хаотичностью, или неупорядоченностью, чем состояние реагентов. Растворение хлорида калия сопровождается нарушением регулярности в расположении частиц в узлах кристаллической решетки - возникает беспорядочное распределение ионов в растворе. Молекулы воды, образующие кристалл льда, прочно удерживаются в его кристаллической решетке. При плавлении льда молекулы H_2O начинают свободно перемещаться относительно друг друга. Высокоупорядоченная кристаллическая структура заменяется неупорядоченной структурой жидкости. В процессе испарения структура жидкости, представленная ассоциатами из ее молекул, заменяется отдельными молекулами, движущимися независимо (в газовой фазе).

Таким образом, частицам (молекулам, атомам, ионам и др.) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Количественной мерой неупорядоченности (беспорядка) системы является термодинамическая функция состояния системы - энтропия (S , Дж/(моль·К)). Чем в большей мере выражен беспорядок в системе, тем больше ее энтропия. Следовательно, еще одной составляющей движущей силы самопроизвольно протекающих процессов является тенденция к увеличению энтропии системы.

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭНТРОПИИ

Энтропию веществ принято относить к стандартным условиям ($T = 298,15\text{ K}$ и $p = 101,3\text{ кПа}$). Энтропию при этих условиях называют стандартной энтропией и обозначают $S^\circ(298\text{ K})$. Значения стандартных энтропий для многих веществ являются справочными данными.

Принято, что энтропия идеально правильно построенных кристаллов при $T = 0\text{ K}$ равна нулю (в такой системе полностью устраняется всякая неупорядоченность, положение частиц в узлах кристаллической решетки характеризуется идеальным порядком). Поэтому перед обозначением стандартной энтропии вещества (B) $S^\circ(298\text{ K}(B))$ отсутствует знак Δ . Для каждого индивидуального вещества (простого или сложного) значение $S(T) > 0$ при любой температуре, отличной от абсолютного нуля. С повышением температуры энтропия возрастает, так как движение частиц при этом становится более интенсивным и, следовательно, увеличивается беспорядок в системе. Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого – в газообразное, при

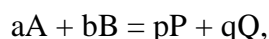
расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, прежде всего, в газообразном состоянии.

Уравнение реакции позволяет судить о знаке изменения энтропии ΔS . Например, из уравнения:



следует, что из 1 моль твердого NH_4NO_3 образуется 3 моль газообразных веществ (1 моль $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$ и 2 моль $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$). Следовательно, $\Delta S > 0$.

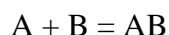
Для расчета изменения энтропии в результате соответствующего процесса используют ее свойство функции состояния. Так, для реакции, протекающей по уравнению:



изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S^\circ(298 \text{ K}) = [pS^\circ(P) + qS^\circ(Q)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \quad (13).$$

Изменение энтропии в реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях называется стандартной энтропией образования соединения и обозначается $\Delta_f S^\circ(298 \text{ K})$. Для реакции



в стандартных условиях значения абсолютной энтропии простых веществ $\Delta_f S^\circ(298 \text{ K}, AB) = S^\circ(AB) - (S^\circ(A) + S^\circ(B))$ (4.14).

НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В изолированных системах, т.е. в системах, которые не обмениваются с внешней средой ни веществом, ни энергией (ни теплотой, ни работой) и имеют поэтому постоянный запас внутренней энергии ($U = \text{const}$, $\Delta U = 0$) и постоянный объем ($A = p \cdot \Delta V = 0$, то $\Delta V = 0$) самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии, $\Delta S > 0$. При этом процесс может идти самопроизвольно до тех пор, пока энтропия не достигнет максимального для данных условий значения и тем самым равенства $\Delta S = 0$. Рассмотренное положение представляет одну из формулировок второго закона термодинамики: изменение энтропии при самопроизвольном протекании химической реакции в изолированной системе всегда положительно.

Таким образом, рост энтропии является критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе, но изменение энтропии не является критерием направления и предела протекания реакций, при которых меняется внутренняя энергия системы, а также совершается работа против внешнего давления.

НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В НЕИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ. ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Как было показано выше, самопроизвольное протекание химических процессов сопровождается стремлением системы, с одной стороны, перейти в состояние с наименьшей энергией, т.е. выделить теплоту в окружающую среду - уменьшить энтальпию (стремление к порядку) и, с другой стороны, - в состояние с наибольшим беспорядком, т.е. увеличить энтропию (стремление к беспорядку). Поэтому, чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, необходимо учитывать два фактора - энтальпийный (ΔH) и энтропийный (ΔS) (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Произведение $T \cdot \Delta S$ дает энтропийному фактору размерность энергии, т.е. Дж/моль.

Общая движущая сила процесса	=	Энтальпийный (энергетический) фактор ΔH	-	Энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$
		"противодействие"		

Оба фактора определяют движущую силу химической реакции и для установления возможности ее самопроизвольного протекания должны оцениваться одновременно. Это осуществляется при помощи термодинамической функции состояния, которая называется энергией Гиббса (G): $G = H - T \cdot S$ (15).

Изменение энергии Гиббса представляет собой энергию, связанную с изменением энтальпии за вычетом энергии, необходимой для повышения неупорядоченности системы; другими словами речь идет об энергии, которая выделяется системой и может быть использована для совершения работы над ее окружением. Поскольку любая система самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией, то процесс будет обладать способностью к самопроизвольному протеканию при условии, что знак $\Delta G < 0$. Таким образом, при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения энергии Гиббса, поэтому условием (критерием) самопроизвольного протекания процесса при заданных T и p является неравенство $\Delta G < 0$. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он находится от состояния равновесия, при котором

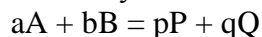
$$\Delta G = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H = \overset{\rightarrow}{\underset{\leftarrow}{T}} \cdot \Delta S \quad (16).$$

где T - температура равновесия протекания прямой и обратной реакций. Если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно протекать не может. Критерием направления и предела самопроизвольного протекания процесса при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ является разность $\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S$ (17).

Величина A называется энергией Гельмгольца и является функцией состояния.

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ ΔG

Величину ΔG того или иного процесса в стандартных условиях можно рассчитать, используя ее свойство функции состояния. Для реакции, протекающей по уравнению:



$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = [p\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, P) + q\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, Q)] - [a\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, A) + b\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, B)] \quad (18)$$

где $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ – стандартная энергия Гиббса образования сложного вещества. Под стандартной энергией Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ понимают изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$). Для простых веществ, устойчивых в стандартных условиях, $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = 0$. Для многих веществ величины $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ являются справочными.

Изменения стандартной энергии Гиббса $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ в реакции может быть рассчитано также по уравнению (15):

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \underbrace{\Delta H^\circ(298 \text{ K})}_{\text{энтальпийный фактор}} - T \cdot \underbrace{\Delta S^\circ(298 \text{ K})}_{\text{энтропийный фактор}}$$

если известны изменения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции, а также температура.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА И ТЕМПЕРАТУРА

В уравнении $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ величины ΔH и $-T \cdot \Delta S$ имеют противоположные знаки, и от их относительной величины зависит, будет ли значение ΔG отрицательным или положительным. В этих случаях важно учитывать температуру процесса. При низких температурах доминирует вклад энергетического фактора: $|\Delta H| \gg |-T \cdot \Delta S|$, а при высоких температурах – вклад энтропийного фактора: $|-T \cdot \Delta S| \gg |\Delta H|$. Энтропийный вклад, определяемый величиной $-T \cdot \Delta S$, может повысить или, наоборот, понизить способность реакции к самопроизвольному протеканию. При $\Delta S > 0$ член $-T \cdot \Delta S$ вносит отрицательный вклад в величину ΔG , т.е. повышает тенденцию реакции к самопроизвольному протеканию. При $\Delta S < 0$ член $-T \cdot \Delta S$, наоборот, уменьшает тенденцию реакции к самопроизвольному протеканию.

Из уравнения (15) видно, что изменение энергии Гиббса будет отрицательным ($\Delta G < 0$), то есть процесс будет протекать самопроизвольно:

- при любой температуре, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$;
- при высокой температуре, если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$;
- при низкой температуре, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$.

Если $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ при любых температурах, а реакция является не самопроизвольной (самопроизвольной будет обратная реакция).

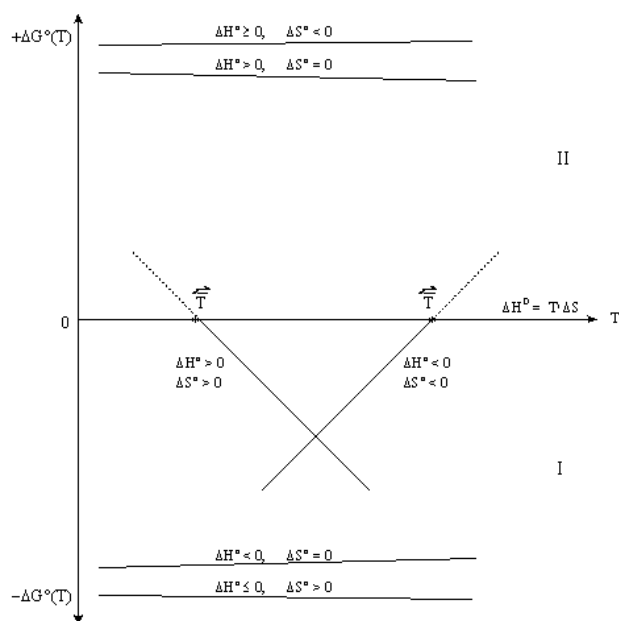


Рис. 5. Зависимость стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ(T)$ от температуры T : I - область преобладания прямых реакций; II - область преобладания обратных реакций.

На рисунке 5 приведены графические зависимости изменения энергии Гиббса химических реакций от температуры. Видно, что при одинаковом знаке величин ΔH и ΔS (либо $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, либо $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$) возможно изменение знака ΔG . В случае с разноименными знаками величин ΔH и ΔS (и частных случаев $\Delta H = 0$ или $\Delta S = 0$) изменение знака величины ΔG не происходит. Поэтому для реакции с одноименными по знаку величинами ΔH и ΔS можно вычислить температуру равновероятности, выше (для $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$) или ниже ($\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$) которой данная реакция в прямом направлении становится термодинамически менее вероятной в стандартных условиях. Вычисленное значение может оказаться реально недостижимым, если вещества, участвующие в реакции, начнут вступать в побочные реакции или менять свое агрегатное состояние.

При пользовании значениями стандартной энергии Гиббса критерием принципиальной возможности процесса в нестандартных условиях следует принять условие $\Delta G^\circ \ll 0$, а критерием принципиальной невозможности осуществления процесса неравенство $\Delta G^\circ \gg 0$.

Тема 6. Кинетика

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В предыдущей лекции было констатировано, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания реакции является неравенство:

$$\Delta G < 0,$$

а величина ΔG позволяет оценить вероятность этой реакции. Однако, не всегда возможное переходит в действительное. Например, распад бензола на углерод и водород:



характеризуется величиной $\Delta G_0(298\text{K}) = -124 \text{ кДж}$, т.е. должен протекать самопроизвольно при стандартной температуре. Но на практике процесс протекает с заметной скоростью только при очень высоких температурах.

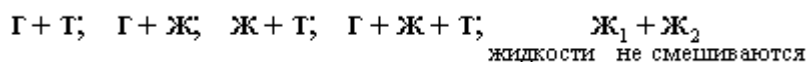
Кажущееся противоречие связано с тем, что термодинамический подход учитывает только исходное и конечное состояние системы, не принимая во внимание наличие промежуточных состояний, переход к которым связан с увеличением энергии Гиббса системы ($\Delta G_{\text{промежуточн.}} > 0$), поэтому кроме термодинамической возможности процесса следует учитывать его кинетическую реализацию (кинетический фактор). Характер изменения энергии Гиббса реакционной системы, подобной рассмотренной выше, показан на рис.5.1.



Рис. 5.1. Изменение энергии Гиббса реакционной системы при наличии промежуточного состояния с $\Delta G_{\text{пром.}} > 0$.

Химическая термодинамика не позволяет судить о протекании реакции во времени, о механизме (способе) взаимодействия реагентов. Этими вопросами занимается химическая кинетика.

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, а также зависимость их от различных факторов. Теоретическое



В общем, скорость любого процесса оценивается величиной какого-то изменения в единицу времени. Например, в механике измеряют путь, пройденный движущимся предметом, за некоторый промежуток времени.

Скорость химической реакции определяют изменением количества любого участника реакции в единицу времени в единице реакционного пространства. В связи с тем, что в реакции принимают участие в качестве реагентов и продуктов реакции несколько веществ, можно говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости реакции по некоторому веществу.

Изменение (Δ) количества этого вещества следует выражать числом моль (n) этого вещества, прореагировавшего за промежуток времени от t_1 до t_2 (Δt) в единице объема (V):

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta \tau} \quad (5.1)$$

Так как отношение

$$\frac{n}{V} = c$$

т.е. равно молярной концентрации вещества, то для гомофазных реакций, идущих при постоянном объеме ($V = \text{const}$), выражение (5.1) переходит в

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (5.2)$$

где v - средняя скорость реакции.

Скорость реакции всегда определяется как величина положительная. В связи с тем, что в ходе реакции концентрации реагентов уменьшаются, а концентрации продуктов возрастают (рис.5.2а и 5.2б), для величины скорости реакции можно записать два равноценных выражения:

$$v = - \frac{\Delta c(\text{реагента})}{\Delta \tau} = \frac{\Delta c(\text{продукта})}{\Delta \tau} \quad (5.3)$$

Концентрация определяет относительное содержание вещества в системе. Для реакций в растворах ее следует выражать молярностью (моль/л) Концентрацию газов указывают в (моль/л) или выражают с помощью парциальных давлений. Для гетерогенных химических реакций, протекающих в системах, имеющих твердую или жидкие (несмешивающиеся жидкости) фазы, скорость процесса зависит от величины поверхности, на которой протекает реакция. В связи со сказанным, выражение для средней скорости гетерогенной реакции имеет вид:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{S} \quad (5.4)$$

где S - площадь поверхности, на которой протекает реакция.

Таким образом, скорость реакции может быть определена или как скорость исчезновения реагента, или как скорость образования продукта реакции. Чтобы получить истинную (мгновенную) скорость процесса в данный момент времени t , надо от конечных приращений (Δ) перейти к бесконечно малым (d):

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (5.5)$$

где v - истинная скорость реакции.

Поскольку скорость процесса является производной концентрации по времени, она в любой момент времени определяется как тангенс угла (α) наклона кинетической кривой (рис.5.2).

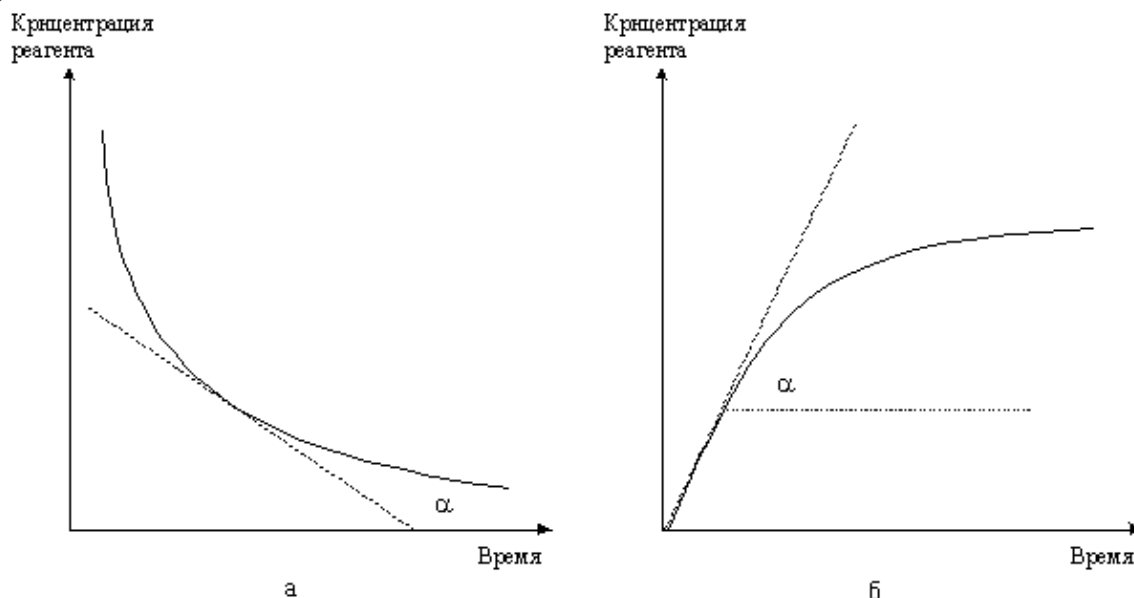
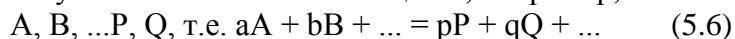


Рис. 5.2. Изменение концентрации реагента (а) и продукта реакции (б) от времени.

Таким образом, для гомофазного химического процесса, идущего при постоянном объеме, скорость процесса по некоторому веществу измеряется изменением молярной концентрации этого вещества в единицу времени.

Обычно размерность скорости v [моль/л·с]. Для гетерогенных систем скорость реакции относится к единице площади поверхности, на которой протекает реакция, поэтому v [моль/л·см²].

В соответствии с определением меры скорости реакции (5.5), ее измерение сводится к определению зависимости концентрации вещества от времени. Эта задача решается с помощью наиболее подходящего для данного конкретного случая метода количественного анализа. Химический анализ дает возможность прямого определения концентрации одного из реагентов или продуктов реакции. Физические методы основаны на измерении какого-либо свойства реакционной смеси, которое связано с концентрациями участников реакции (например, электропроводность, оптическая плотность, вращение плоскости поляризации, давление газов, удельный объем, коэффициент преломления, давление пара, текучесть и т.д.). Если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, например,



где $C(A), C(B), \dots C(P), C(Q) \dots$ - текущие концентрации участников реакции;
 $a, b, \dots p, q, \dots$ - стехиометрические коэффициенты, (часто обозначаемые $n(A), n(B), \dots n(P), n(Q), \dots$),

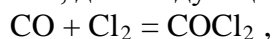
то изменение концентраций всех участников реакции можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов. Так, для реакции (5.6) скорость реакции по веществу А

$$v(A) = - \frac{dc(A)}{d\tau}$$

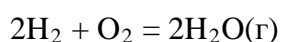
связана со скоростями по другим веществам соотношением:

$$v(A) = - \frac{dc(A)}{d\tau} = - \frac{a}{b} \cdot \frac{dc(B)}{d\tau} = \dots = \frac{a}{p} \cdot \frac{dc(P)}{d\tau} = \frac{a}{q} \cdot \frac{dc(Q)}{d\tau} \quad (5.7)$$

Так, для следующих реакций имеем:



$$- \frac{dc(\text{CO})}{d\tau} = - \frac{dc(\text{Cl}_2)}{d\tau} = \frac{dc(\text{COCl}_2)}{d\tau}$$



$$- \frac{dc(\text{H}_2)}{d\tau} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{dc(\text{O}_2)}{d\tau} = \frac{dc(\text{H}_2\text{O})}{d\tau}$$

5.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Скорость реакции зависит от многих причин. На нее влияют: а) природа реагентов и б) условия проведения процесса: концентрация реагентов, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, среда (для реакций в растворах), форма реакционного сосуда (в цепных реакциях), интенсивность света (в фотохимических реакциях), мощность дозы излучения (в радиационно-химических процессах) и др. Основными факторами, которые приходится учитывать во всех процессах, являются концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора. Рассмотрим влияние каждого из указанных факторов на скорость реакции.

5.2.1 ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Как правило, увеличение концентрации или давления (для реакций с участием газов) реагентов приводит к повышению скорости реакции. Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагентов определяется законом действия (действующих) масс (З.Д.М.):

Скорость простой гомогенной реакции, протекающей в одну стадию при постоянной температуре, прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Этот закон был сформулирован норвежскими исследователями К.М. Гульдбергом и М.П. Вааге в 1864-1867 г.г. и независимо от них - русским ученым Н.Н. Бекетовым в 1865 г. Графически зависимость скорости простой реакции, протекающей в одну стадию, от концентрации показана на рис.5.3.

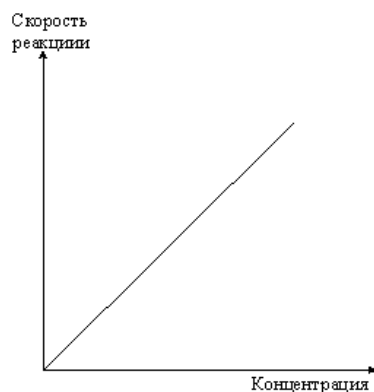


Рис. 5.3. Зависимость скорости простой реакции от концентрации.

На основании теоретических и экспериментальных данных З.Д.М. формулируется с учетом возведения концентраций реагентов в степени их стехиометрических коэффициентов. Так, для гомофазной реакции, записанной в общем виде:



скорость реакции выражается уравнением:

$$v = k \cdot (c(A))^a \cdot (c(B))^b \quad (5.8)$$

где k - константа скорости реакции. k - важная справочная величина, зависящая от природы реагентов и температуры, но не зависящая от концентрации.

При $c(A) = c(B) = 1$ моль/л или $(c(A))^a \cdot (c(B))^b = 1$ (моль/л) k равна скорости химической реакции.

Таким образом, по физическому смыслу константа скорости реакции является мерой реакционной способности реагентов при данной температуре.

Следует отметить, что З.Д.М. в полной мере применим лишь только к простейшим гомофазным реакциям. Если реакция протекает в несколько стадий, З.Д.М. справедлив для каждой из них, а скорость сложных химических процессов определяется скоростью наиболее медленно протекающей реакции, которая является лимитирующей стадией всего процесса. Для газовых реакций этот закон является строгим только в пределах применимости к реагентам законов идеальных газов. Он также применим и к реакциям в растворах, но только при больших разбавлениях.

Различают порядок и молекулярность реакции. Молекулярность реакции - это число частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химического превращения.

Химические реакции		
<i>моно</i> молекулярные	<i>Би</i> молекулярные	<i>три</i> молекулярные
$A \rightarrow P$	$2A \rightarrow P$	$A + B + C \rightarrow P$
$A \rightarrow P + Q$	$A + B \rightarrow P$	$A + B + C \rightarrow P + Q + \dots$
	$A + B \rightarrow P + Q$	$A + 2B \rightarrow P + Q + \dots$

Реакции, более высокой, чем три молекулярности маловероятны. Отношение вероятности столкновения двух молекул при 1 атм. к столкновению четырех молекул равно 108, т.е. на 100 млн. столкновений двух молекул приходится 1 столкновение четырех молекул.

Порядок реакции определяется величиной показателя степени в кинетическом уравнении. Различают частный и полный порядок реакции. Так, для реакции, скорость которой выражается уравнением (5.8):

$(a+b)$ - полный порядок реакции;

a - частный порядок реакции (по реагенту А);

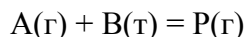
b - частный порядок реакции (по реагенту В);

Следует помнить, что только для элементарных реакций уравнение скорости реакции соответствует стехиометрическому уравнению, поэтому порядок реакции и ее молекулярность совпадают.

Для сложных реакций порядок зависит от молекулярности отдельных стадий, т.е. порядок реакции и ее молекулярность не совпадают. В этом случае порядок реакции равен молекулярности лимитирующей стадии этой реакции. Кроме того, один из реагентов может находиться в избытке. В этом случае его концентрация практически постоянна и порядок реакции будет меньше, чем это следует из стехиометрического уравнения.

Если в гомогенных системах реакции происходят во всем объеме, то в гетерогенных системах химическое взаимодействие протекает на поверхности. Поэтому течение гетерогенных процессов во многом зависит от величины и состояния поверхности. Например, от степени измельчения твердого реагента.

Как применяют З.Д.М. к гетерогенным системам. Так, в гетерогенной реакции:



соударения между молекулами газообразного реагента А и твердого реагента В могут происходить только на поверхности раздела фаз, а значит, концентрация твердой фазы не влияет на скорость реакции. Выражение скорости реакции можно записать:

$$u = k \cdot S \cdot c(A) = k \cdot c(A),$$

где S - площадь поверхности раздела фаз.

Таким образом, скорость реакции пропорциональна только концентрации реагента, находящегося в газовой фазе. Для реакций данного типа используют понятие производительность реакции (Q), которую рассчитывают по формуле:

$$Q = u \cdot S$$

Течение гетерогенных процессов в ряде случаев зависит от характера (прежде всего от растворимости) образующихся продуктов. Если они малорастворимы, то оставаясь на твердой поверхности реагента, эти продукты замедляют или прекращают химическую реакцию. Например, свинец не растворяется в разбавленных серной и

соляной кислотах, т.к. на его поверхности образуются, соответственно, труднорастворимые соли сульфата свинца (PbSO_4) и хлорида свинца (PbCl_2). Также известно, что алюминий очень медленно окисляется на воздухе, т.к. покрывается малопроницаемой для кислорода пленкой оксида - Al_2O_3 . Поэтому ожидать совпадения между скоростью по З.Д.М. и скоростью, полученной в опыте, можно только тогда, когда скорость всего процесса определяется скоростью химического взаимодействия, а не диффузионными или другими сопутствующими явлениями.

5.2.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Изменение температуры оказывает резкое влияние на константу скорости, а следовательно, и на скорость химической реакции. В подавляющем большинстве случаев скорость химической реакции с нагреванием возрастает.

В 1879 г. голландский исследователь Г. Вант-Гофф обнаружил, что при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает, в среднем, в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа):

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (5.9)$$

где - v_{T_1} скорость реакции при температуре T_1 (начальная температура системы);

v_{T_2} - скорость реакции при температуре T_2 (конечная температура системы);

γ - температурный коэффициент реакции. Это число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов, т.е.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T},$$

где k_T - константа скорости реакции при температуре T ;

k_{T+10} - константа скорости реакции при температуре $(T+10)$;

Если концентрации реагентов равны 1 моль/л, то

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Влияние температуры на скорость реакции тем значительнее, чем больше значение γ . Так, если γ равен трем, то при увеличении температуры на 100° скорость реакции возрастет в 310 раз, т.е. приблизительно в 59 тыс. раз. Следует иметь в виду, что правило Вант-Гоффа позволяет лишь примерно оценить влияние температуры на скорость реакции. Оно применимо для реакций, энергия активации которых находится в пределах: $80 < E_a < 170$ кДж. Чем больше E_a , тем большую величину имеет γ . Графическая зависимость скорости реакции от температуры показана на рис. 5.4.

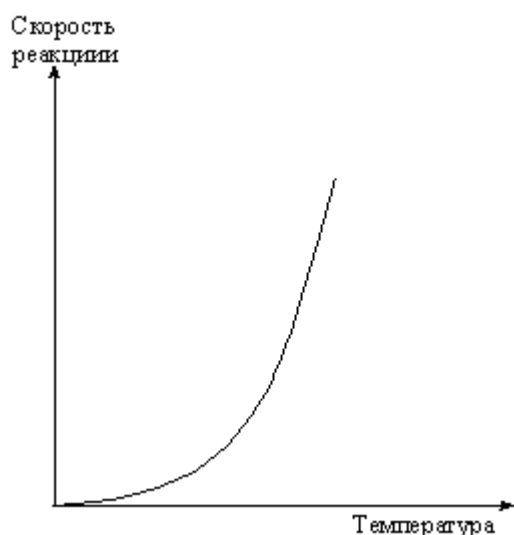


Рис. 5.4. Зависимость скорости реакции от температуры.

В чем причина такого эффективного влияния? С увеличением температуры возрастает кинетическая энергия частиц, особенно в газовой фазе. Это приводит к увеличению числа соударений частиц, которое можно рассчитать на основе кинетической теории газов. Если при температуре T_1 число соударений равно Z_1 , а при температуре T_2 - равно Z_2 , то:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

При $T_1 = 273$ К и $T_2 = 373$ К:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{373}{273}} = 1,2$$

т.е. число соударений с повышением температуры возрастает незначительно (на 20%).

Несоответствие теоретически ожидаемой и действительной скорости привело к выводу (шведский химик С. Аррениус, 1889 г.), что не каждое соударение частиц эффективно и химическое взаимодействие имеет место, только если сталкивающиеся частицы обладают определенным избытком энергии по сравнению со средней энергией данных частиц.

Минимальную энергию, необходимую для того, чтобы произошло химическое взаимодействие, называют энергией активации (E_a).

Частицы, обладающие таким и большим запасом энергии, называют активными. Например, для зажигания спички ее предварительно нагревают посредством трения, а для зажигания смеси бензина с воздухом в автомобильном двигателе используется энергия искры. Активные частицы могут образовать при столкновении промежуточную неустойчивую группировку, находящуюся в состоянии перераспределения связей, называемую активированный комплекс, при дальнейшем превращении которого образуются продукты реакции (теория активации Аррениуса).

Энергию активации можно рассматривать как некую пороговую энергию, которую должны приобрести молекулы реагентов, чтобы преодолеть определенный энергетический барьер. Таким образом, E_a равна разности между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. E_a определяется природой реагентов. Значение E_a колеблется в пределах от 0 до 400 кДж. Если значение E_a превышает 150 кДж, то такие реакции при температурах, близких к стандартной, не протекают. Влияние температуры на скорость реакции тем сильнее, чем больше величина

E_a . Реакции с высокими E_a при низких температурах протекают с малыми скоростями, однако, влияние температуры на скорость таких реакций более значительно. Схема, приведенная на рис 5.5, поясняет эти представления.

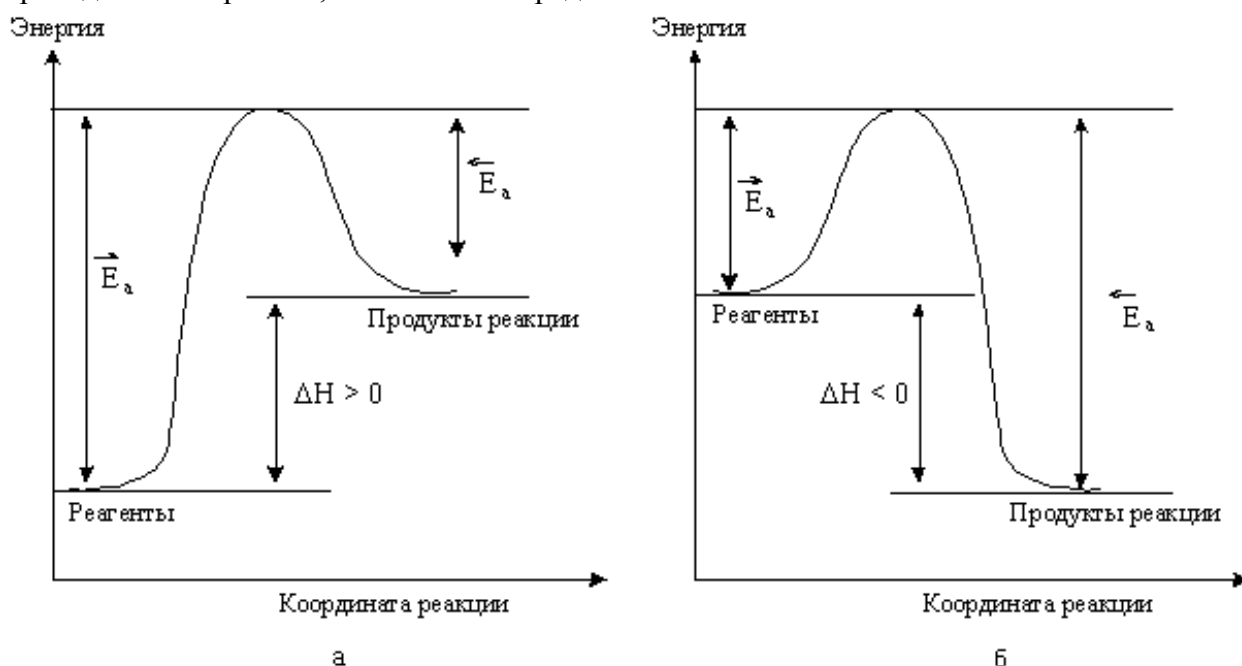


Рис. 5. 5. Изменение энергии реагирующей системы: а - эндотермическая реакция; б - экзотермическая реакция. На схеме: \vec{E}_a и \overleftarrow{E}_a - энергии активации прямой и обратной реакций. В соответствии с законом сохранения энергии разность между ними равна тепловому эффекту реакции.

В обычных условиях только часть молекул реагентов обладает достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер, т.к. молекулы одного и того же вещества при одинаковых условиях движутся с различной скоростью и обладают, поэтому различным запасом кинетической энергии. Иными словами, молекулы имеют распределение по скоростям и энергиям (закон Д.К. Максвелла-Больцмана, 1860 г.). Ему отвечает кривая, представленная на рис.5.6.



Рис. 5. 6. Распределение молекул по скоростям при данной температуре.

Изотерма, круто поднявшись и пройдя через максимум (он отвечает наиболее вероятной скорости при данной температуре), опускается, асимптотически приближаясь к

оси абсцисс. Энергия молекул определяется скоростью их движения. Поэтому их энергетический “спектр” будет подобен рассмотренному. Схематически он показан на рис.5.7.

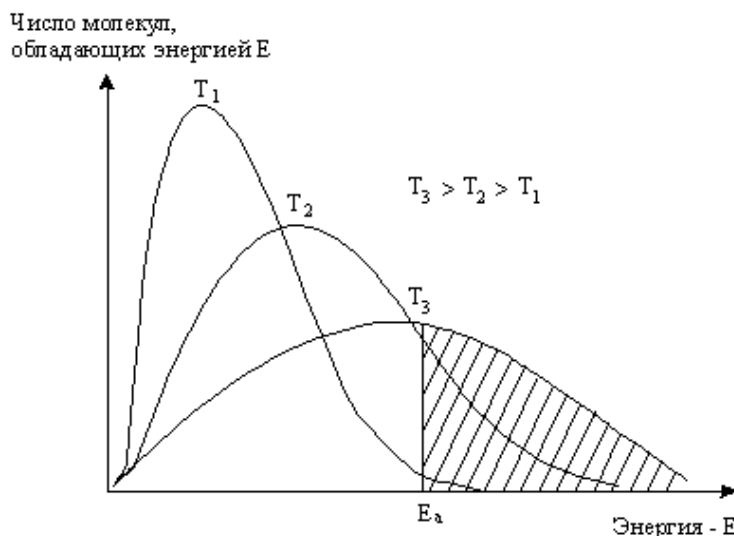


Рис. 5. 7. Распределение молекул по энергиям при различных температурах.

Площадь под каждой кривой равна общему числу частиц. Реакционно-способными будут лишь те частицы, энергия которых отвечает некоторому порогу E_a . Соответствующая величине E_a энергия (по сравнению со средней энергией молекул) и есть энергия активации. Число реакционно-способных частиц графически выражается заштрихованной площадью. Отношение ее ко всей площади под каждой изотермой равно доле активных молекул. При повышении температуры происходит смещение распределения молекул по скоростям в сторону больших энергий, и при этом существенно увеличивается доля молекул с высокими энергиями (равными или большими, чем E_a , способных вступить в реакцию). Количественная закономерность, описывающая влияние температуры на константу скорости одностадийной реакции, выражается уравнением С. Аррениуса (1889 г.):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.10)$$

где k - константа скорости реакции;

A - предэкспоненциальный множитель - постоянная величина, определяемая природой реагентов;

E_a - энергия активации, Дж/моль;

R - универсальная газовая постоянная;

$e = 2,71828$ - основание натуральных логарифмов;

T - температура, К;

$A = P \cdot Z$, где P - стерический (пространственный) фактор, учитывающий влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции. P изменяется от 10^{-9} до 1 (величина P мала для реакций между сложными органическими молекулами);

Z - количество соударений между частицами.

Если принять во внимание, что $e^{-x} = 1/e^x$, то нетрудно понять, что выражение (5.10) имеет смысл доли молекул, обладающих достаточной энергией E_a , чтобы вступить в реакцию. Чем больше величина E_a , тем меньше скорость реакции. Если же энергия активации остается постоянной, а температура повышается, то указанная доля молекул,

определяемая выражением $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, становится больше. Экспериментально установлено, что реакции, для которых значение энергии активации превышает 150 кДж/моль, при комнатных температурах не протекают, даже если $\Delta G < 0$ (так называемое “кинетическое препятствие”). В то же время ионные реакции обмена в растворах электролитов протекают с высокими скоростями, т.к. E_a подобных реакций близка к нулю. В химической кинетике часто используют уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5.11)$$

Из уравнения видно, что зависимость k от T , построенная в координатах: $\ln k - 1/T$, имеет линейный характер (рис.5.8). Эта зависимость позволяет графически определить значение E_a и A , которые являются важнейшими характеристиками каждой реакции.

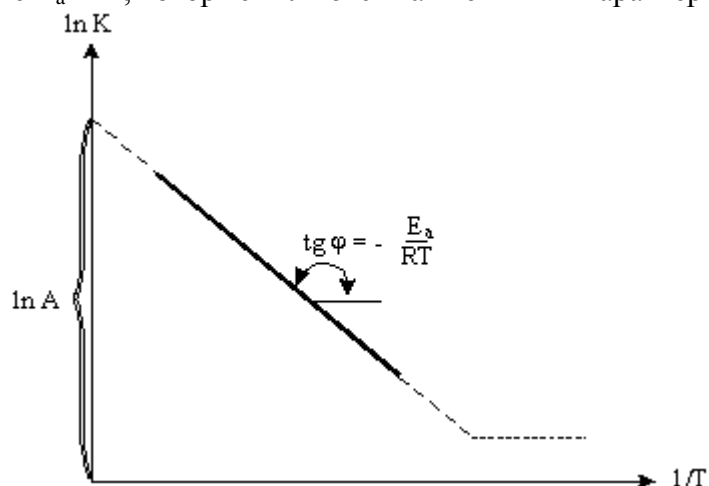
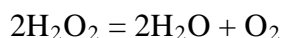


Рис. 5. 8. Зависимость $\ln k$ от $1/T$.

5.2.3. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПОНЯТИЕ О КАТАЛИЗЕ

Катализатор - это вещество, которое или резко меняет скорость реакции, или вызывает последнюю, если она не идет, но принципиально возможна, т.е. $\Delta G < 0$. Сам катализатор (Kat) принимает участие в промежуточных процессах, но регенерируется в конце реакции, т.е. стехиометрически в реакции не участвует. В большинстве случаев катализаторы увеличивают скорость реакции. Например, самопроизвольное разложение пероксида водорода:



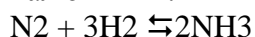
происходит медленно, но добавление незначительного количества диоксида марганца (MnO_2) ускоряет реакцию почти до взрыва. Смесь алюминия и паров иода при комнатных температурах не обнаруживает заметных признаков взаимодействия, но достаточно капли воды, чтобы вызвать бурную реакцию: $\Delta_f G^\circ(\text{AlI}_3) = -304,55$ кДж/моль.

Существуют катализаторы, оказывающие противоположный эффект, т.е. замедляющие скорость реакций - ингибиторы. Они замедляют нежелательные процессы, например, коррозию. Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Например, в зависимости от вида катализатора и условий проведения реакции из этилового спирта можно получить до 40 видов различных продуктов. Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах самые разнообразные вещества. Химические производства, использующие катализаторы, перерабатывают самое дешевое сырье, которое дает природа: природные газы, воздух, руды, нефть, уголь и др., преобразуя их в

синтетический каучук и другие полимеры, высококачественные бензины, аммиак, азотную и серную кислоты, минеральные удобрения, органические растворители, красители и многие другие ценные продукты. Явление селективного ускорения химических реакций под действием катализаторов называется катализом (от греч. katalysis -возбуждение). Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагенты и катализатор образуют одну фазу. Например, присутствие оксида азота (II) сильно ускоряет реакцию:



в нитрозном способе получения серной кислоты. Гомогенными катализаторами часто служат растворы кислот, оснований и солей (прежде всего - солей d-элементов: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.). В случае гетерогенного катализа реагенты и катализатор образуют несколько фаз. Этот вид катализа происходит на границе раздела фаз - обычно на поверхности раздела между твердой и жидкой или твердой и газовой фазами. Например, синтез аммиака из азота и водорода удалось осуществить с помощью катализатора, представляющего собой смесь металлического железа с добавками оксида калия и алюминия.



Крекинг нефти осуществляется на катализаторах, напоминающих обычную глину. Гидрирование растительного масла протекает на никелевом катализаторе (никель на кизельгуре). Действие катализаторов связано с тем, что они вступают в промежуточное взаимодействие с реагентами, направляя процесс на новый путь, характеризующийся более низким энергетическим барьером (рис.5.9).

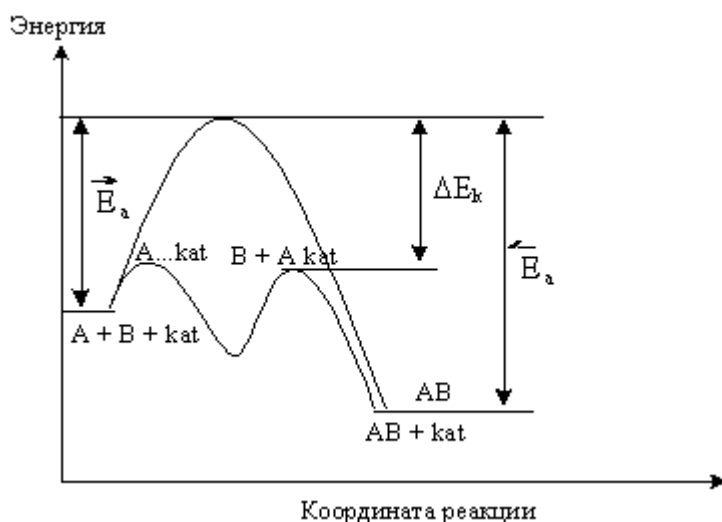
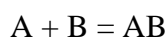
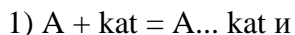


Рис. 5. 9. Влияние катализатора на снижение барьера активации. \vec{E}_a и \overleftarrow{E}_a - энергии активации прямой и обратной реакций без катализатора. ΔE_k - снижение энергии активации прямой и обратной реакций в присутствии катализатора.

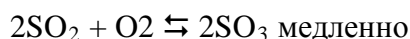
Рассмотрим самые общие представления о механизме гомогенного и гетерогенного катализа. Для объяснения механизма гомогенного катализа наибольшее распространение получила теория промежуточных соединений (предложена французским исследователем Сабатье и развита в работах Н.Д. Зелинского). Согласно этой теории медленно протекающий процесс, например, реакция



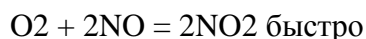
в присутствии катализатора быстро протекает в две стадии:



т.е. образуются частицы промежуточного соединения $A \frac{1}{4} \text{kat}$, затем - активированный комплекс $[A \dots \text{kat} \dots B]$ и конечный продукт AB с регенерацией катализатора kat . Примером может служить реакция:



в присутствии катализатора - NO - kat .



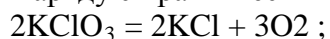
Более сложен механизм гетерогенного катализа. Он связан с процессом адсорбции - явлением поглощения частиц реагента (адсорбата) поверхностью катализатора (адсорбента), (от лат. "sorbeo" - поглощаю). Различают физическую адсорбцию и химическую (хемосорбцию). При физической адсорбции частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными межмолекулярными силами сцепления (силами Ван-дер-Ваальса). Этот процесс поэтому сопровождается небольшим отрицательным тепловым эффектом: $\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = 8\text{-}20 \text{ кДж/моль}$ и протекает обратимо.

При хемосорбции за счет сил химического взаимодействия между частицами реагента и катализатора на поверхности последнего образуется новое химическое соединение. Указанный процесс, как правило, сопровождается отрицательным тепловым эффектом, имеющим величину порядка теплового эффекта экзотермической химической реакции.

Гетерогенный катализ протекает в несколько стадий: за счет диффузии (диффузия - процесс самопроизвольного перемещения вещества, приводящий к установлению равномерного распределения концентраций в объеме) частицы реагентов подводятся к катализатору, и его поверхность адсорбирует их. При этом происходит процесс концентрирования вещества реагентов из объема газовой фазы на поверхности катализатора, что сопровождается сближением частиц реагентов и повышением - под влиянием силового поля поверхностных частиц катализатора - их химической активности; изменяется электронная структура взаимодействующих частиц и, как следствие, понижается активационный барьер. В результате на поверхности катализатора протекает реакция с высокой скоростью. Таким образом, промежуточными в гетерогенном катализе являются поверхностные соединения. Затем происходит десорбция продуктов взаимодействия с поверхности катализатора и их переход (за счет диффузии) в объем. Учение о гетерогенном катализе отражено в исследованиях А.А. Баландина (мультиплетная теория), Н.И. Кобозева (теория активных ансамблей), Н.Н. Семенова и В.В. Воеводского (радикальная и цепная теория), Ф.Ф. Волькенштейна и др. ученых (электронная теория катализа).

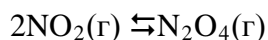
5.3 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Наряду с практически необратимыми химическими реакциями:

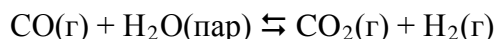




известны многочисленные процессы, когда химическое превращение не доходит до конца, а возникает равновесная смесь всех участников реакции, входящих как в левую, так и в правую часть стехиометрического уравнения реакции. Так, при $p = 1 \text{ атм}$ и $t = 25^\circ \text{ C}$ обратимой является система:



а при $t = 700\text{-}800^\circ \text{ C}$ - система:



5.3.1 КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим особенности протекания обратимых процессов на примере системы, которая в общем виде имеет вид: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons p\text{P} + q\text{Q}$ (5.12)

($a = n(\text{A})$, $b = n(\text{B})$, $p = n(\text{P})$, $q = n(\text{Q})$) при условии, что прямая (\rightarrow) и обратная (\leftarrow) реакции протекают в одну стадию.

Согласно закону действия масс скорости прямой () и обратной () реакций описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$\vec{v} = k \cdot (c(\text{A}))^a \cdot (c(\text{B}))^b \quad (5.13)$$

$$\overleftarrow{v} = \bar{k} \cdot (c(\text{P}))^p \cdot (c(\text{Q}))^q \quad (5.14)$$

где \vec{k} и \bar{k} - константы скорости, соответственно, прямой и обратной реакций.

На рис.5.10 графически показано изменение скоростей прямой и обратной реакций от времени их протекания.

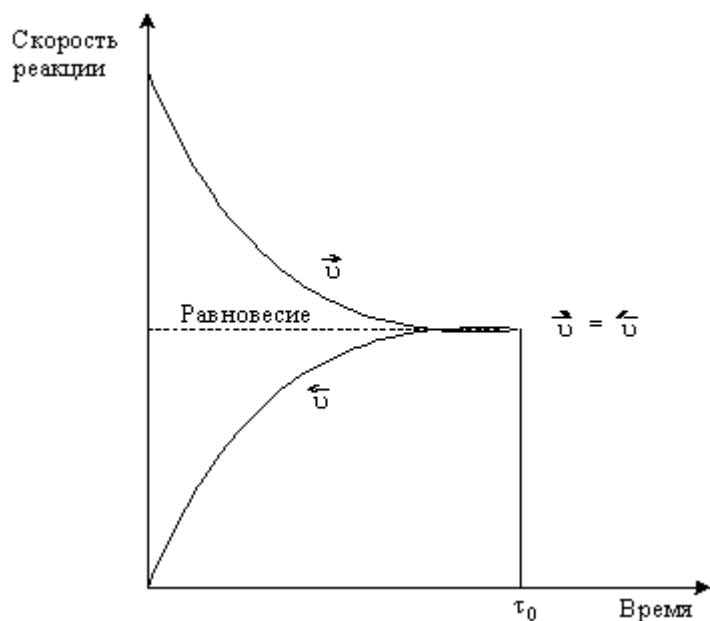


Рис. 5.10. Зависимость скорости реакции от времени.

Состояние системы, при котором $\vec{v} = \overleftarrow{v}$, называется динамическим равновесием. Это равновесие является динамическим (подвижным) поскольку в системе протекает

двусторонняя реакция - в прямом (А и В - реагенты, Р и Q - продукты) и в обратном (А и В - продукты, Р и Q - реагенты) направлениях. В равновесной системе концентрации всех участников процесса при данных условиях не изменяются, так как в ней постоянно и с одинаковой скоростью протекают прямая и обратная реакции.

Подход к состоянию равновесия при $T = \text{const}$ может быть осуществлен как в прямом, так и в обратном направлениях.

Выведем количественную характеристику химического равновесия, используя уравнения (5.13) и (5.14). В состоянии равновесия

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}, \text{ т.е.}$$

$$\vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \overleftarrow{k} \cdot [P]^p \cdot [Q]^q \quad (5.15)$$

где символами $[]$ обозначены молярные концентрации реагентов в момент равновесия, называемые равновесными концентрациями.

Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна, поэтому будет постоянным и отношение

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}},$$

называемое константой химического равновесия. Таким образом, получим:

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (5.16)$$

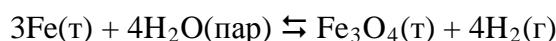
где K_c - константа химического равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции. Например, для обратимых систем, $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ и $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$

выражения констант равновесия имеет вид:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Если в процессе химического превращения участвуют две или несколько фаз, то в выражении для константы равновесия следует учитывать только те из них, в которых происходят изменения концентраций реагентов. Например, выражения констант равновесия для систем:



имеют вид:

$$K_c = [\text{CO}_2] \text{ и}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4},$$

т.е. концентрации твердого вещества не входят в выражение константы равновесия.

Для реакций между газами молярные концентрации пропорциональны парциальным давлениям (р). В этом случае выражение константы равновесия для реакции

$$(5.12) \text{ можно записать в виде: } K_p = \frac{p^p(P) \cdot p^q(Q)}{p^a(A) \cdot p^b(B)} \quad (5.17)$$

Так, для рассмотренных выше систем константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления участников реакции, соответственно, будут:

$$K_p = \frac{p(N_2O_4)}{p^2(NO_2)} \quad K_p = \frac{p(CO_2) \cdot p(H_2)}{p(CO) \cdot p(H_2O)} \quad K_p = p(CO_2) \quad K_p = \frac{p^4(H_2)}{p^2(H_2O)}$$

Связь между К и К устанавливается с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева (при условии, что реагенты ведут себя как идеальные газы):

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

или

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

где n - число моль газа;

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

откуда:

$$\text{и далее } p = c \cdot R \cdot T \quad (5.18)$$

где c - молярная концентрация газа.

Если $\Delta n = 0$, то $K_p = K_c$. Физический смысл константы равновесия становится

$$\text{понятным из анализа соотношения: } \Delta G_{p,T} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (5.19)$$

где $\Delta G_{p,T}$ - энергия Гиббса реакции.

При $T = 298 \text{ K}$ и, принимая во внимание, что $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ и $\ln = 2,303 \cdot \lg$,
имеем:

$$\Delta G^0(298 \text{ K}) = -5,7 \cdot \lg K_{p,298} \quad (5.20)$$

Из этих соотношений видно, что K_p - количественная мера способности реакции протекать “слева - направо” при заданном способе написания стехиометрического уравнения реакции. K_p показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных 1 моль/л. Если $\Delta G^0 = 0$ (состояние химического равновесия), то $K_p = 1$ и реакция протекает в прямом и обратном направлениях с одинаковым выходом. Большим отрицательным значениям ΔG^0 ($\Delta G^0(298 \text{ K}) \ll -40 \text{ кДж}$) отвечают большие значения K_p ($K_p \gg 10^7$), т.е. в равновесной смеси преобладают продукты прямой реакции и прямая реакция практически необратима.

В обратном случае ($\Delta G^0(298 \text{ K}) \gg 40 \text{ кДж}$ и $K_p \ll 10^{-7}$) практически необратимой является обратная реакция.

Если учесть, что $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$, то после незначительных преобразований (Вант-Гоффа) получим:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad K_p = e^{\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}} \quad (5.21)$$

Из этого уравнения видно, что K_p очень чувствительна к изменению температуры (если прямая реакция экзотермична, то K увеличивается с ростом температуры, если эндотермична - уменьшается) и зависит от природы участников реакции (энтальпийного и энтропийного факторов). K_p - важная справочная величина. Иногда в химии используется

понятие равновесный выход продукта. Это отношение количества продукта (В) в состоянии равновесия обратимой реакции $[n(B)]$ к стехиометрическому количеству этого продукта в той же, но необратимой реакции $[n_{\text{ст.}}(B)]$:

$$\eta = \frac{[n(B)]}{[n_{\text{ст.}}(B)]} \quad (5.22)$$

5.4. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Состояние химического равновесия может продолжаться сколь угодно долго при неизменных условиях. Иногда в практике бывает необходимо сместить равновесие в ту или иную сторону. Этого добиваются изменением условий проведения реакции - температуры, давления, концентрации. Такое изменение равновесных концентраций участников обратимой реакции называется смещением или сдвигом равновесия. Если при изменении условий увеличились концентрации веществ, формулы которых находятся в правой части уравнения, то говорят о смещении равновесия вправо. Обратный характер изменения концентраций указанных веществ рассматривают как смещение равновесия влево.

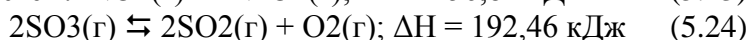
Смещение химического равновесия с изменением условий подчиняется правилу, сформулированному в 1884 году французским физиком А. Ле Шателье (принцип Ле Шателье):

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, т.е. изменить температуру, давление или концентрации реагентов, то равновесие сместится в направлении реакции, противодействующей оказываемому воздействию.

Если далее условия не изменять, то система снова придет в новое состояние равновесия, характеризующееся другими значениями равновесных концентраций участников реакции. Рассмотрим влияние указанных выше факторов на смещение химического равновесия подробнее.

5.4.1. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В состоянии химического равновесия $\Delta G = 0$, т.е. соблюдается условие $\Delta H = T \cdot \Delta S$. При повышении температуры в системе усиливается действие энтропийного фактора ($T \cdot \Delta S$), т.е. усиливается эндотермический процесс. При понижении температуры роль энтропийного фактора, наоборот, ослабевает, т.е. становится более заметным экзотермический процесс. Следовательно, для суждения о влиянии температуры на химическое равновесие необходимо знать тепловой эффект процесса. Его можно найти экспериментально, например, с помощью калориметра, или рассчитать на основе закона Г. Гесса или следствий из него. Чем больше величина теплового эффекта, тем значительнее влияние температуры. Если же он близок к нулю, то изменение температуры практически не влияет на равновесие. Направление смещения равновесия при изменении температуры определяется знаком теплового эффекта. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. При понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции. Например, для систем: $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г}); \Delta H = -56,84 \text{ кДж}$ (5.23)

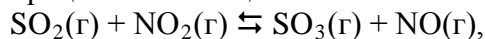


повышение температуры смещает равновесие процесса (5.23) влево, т.е. в сторону разложения N_2O_4 , а равновесие процесса (5.24) - вправо, т.е. в сторону образования SO_2 .

Следует отметить, что изменение температуры приводит к изменению величины константы химического равновесия (K_p).

5.4.2. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

При изменении концентрации компонентов равновесной системы величина константы равновесия остается неизменной, однако, само равновесие смещается, т.к. при этом создаются благоприятные условия для протекания прямой или обратной реакции. Согласно принципу Ле Шателье увеличение концентрации любого из участников реакции вызывает смещение равновесия в сторону той реакции, которая приводит к уменьшению концентрации этого вещества. В качестве примера рассмотрим равновесную систему:



для которой

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3] \cdot [\text{NO}]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{NO}_2]}$$

Допустим, что равновесные концентрации реагентов: SO_2 , NO , NO_2 и SO_3 при некоторой температуре T соответственно равны: 0,2, 0,4, 0,1 и 0,2 моль/л. Тогда

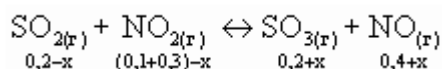
$$K_c = \frac{0,2 \cdot 0,4}{0,2 \cdot 0,1} = 4$$

Предположим, что в сосуд, содержащий эту систему, вводится дополнительно 0,3 моль/л NO_2 . Если бы при этом не произошло никаких изменений концентраций отдельных компонентов системы и ее температуры, то можно подсчитать, что отношение:

$$K_c = \frac{0,2 \cdot 0,4}{0,2 \cdot (0,1 + 0,3)} = 1$$

Поскольку величина K_c при фиксированной температуре остается постоянной, очевидно, что концентрации NO и SO_3 должны повыситься, а концентрации SO_2 и NO_2 , наоборот, понизиться, чтобы K_c сохранила свое значение, равное 4.

Допустим, что смещение равновесия вправо привело к образованию x моль NO . Новые равновесные концентрации можно определить, пользуясь уравнением реакции:



и условием, что

$$K_c = \frac{(0,2+x) \cdot (0,4+x)}{(0,2-x) \cdot (0,4-x)} = 4$$

Это уравнение приводит к квадратичному уравнению относительно x , решение которого дает $x = 0,088$. Таким образом, новые равновесные концентрации стали следующими:

$$[\text{NO}] = 0,488; [\text{SO}_3] = 0,288; [\text{SO}_2] = 0,112; \text{ и } [\text{NO}_2] = 0,312 \text{ моль/л}$$

Новое состояние равновесия характеризуется возросшими концентрациями NO и SO_3 - равновесие сместилось вправо, т.е. так, чтобы противодействовать изменению, вызванному внешним воздействием.

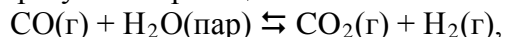
5.4.3. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Если в результате реакции в газовой фазе происходит изменение числа моль участников реакции, то изменение давления в системе вызывает смещение равновесия, т.к. константа химического равновесия в этом случае при фиксированной температуре также остается постоянной. Согласно принципу Ле Шателье повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего количества газообразных частиц, т.е. в сторону меньшего объема. Так, в обратимом процессе



из 2 моль NO_2 образуется 2 моль NO и 1 моль O_2 . Из-за увеличения числа моль газов ($\Delta n = (2+1)-2 = 1$) повышение давления вызывает смещение равновесия реакции

влево - в сторону образования NO_2 , что сопровождается понижением давления в системе. Наоборот, понижение давления приводит к смещению равновесия вправо - в сторону разложения NO_2 , что влечет за собой повышение давления в системе. Если число молей газов в результате реакции остается постоянным:



то равновесие не смещается, т.к. при изменении давления одинаково изменяются скорости прямой и обратной реакций.

5.4.4. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Введение в равновесную смесь катализатора не влияет на смещение равновесия, т.к. одинаково увеличивает \vec{k} и $\overset{\leftarrow}{k}$ (катализатор в равной мере снижает энергию активации, как для прямой, так и для обратной реакции), не изменяя их отношение:

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}}$$

Однако, роль катализатора в обратимых реакциях очень велика. При низких температурах ввиду малой скорости реакций, химическое равновесие устанавливается очень медленно. Применение катализатора дает возможность ускорить наступление химического равновесия и тем самым получить то же количество вещества, но за более короткий срок.

Таким образом, принцип Ле Шателье имеет большое практическое значение, давая возможность находить такие условия для протекания химических процессов, которые обеспечивают максимальный выход желаемого продукта.

Тема 7. Растворы

1. Основные определения: система и фаза

В химии широко используется понятие "система". Системой называют произвольную часть пространства, где содержится по крайней мере одно (или несколько) веществ. Внутри системы (между ее отдельными частями) может происходить химическое взаимодействие или перераспределение массы и энергии.

Часть объема системы, во всех точках которой физические и химические свойства одинаковы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, называют фазой. Агрегатное состояние веществ внутри одной и той же фазы одинаково (твердая фаза, жидкая фаза, газообразная фаза).

Системы, включающие только одну фазу, называют гомогенными, а системы, состоящие из двух и более фаз, относят к гетерогенным. Например, смеси газов и полностью смешивающиеся между собой жидкости представляют собой однофазные (гомогенные) системы. Если же в системе находятся несколько несмешивающихся между собой жидкостей, то она будет состоять из такого же числа жидких фаз. Другие примеры многофазных (гетерогенных) систем: вода и водяной пар (две фазы); водяной пар, водный раствор соли и твердая соль (трехфазная система).

Совокупность кристаллов какой-либо соли составляет одну фазу, поскольку каждый из кристаллов однороден по химическому составу и физическим свойствам и подобен любому другому кристаллу из их совокупности (хотя и может быть отделен от других кристаллов поверхностью раздела). Очевидно, наличие поверхности раздела является только одним из признаков фазы.

Механическая смесь кристаллов хлорида натрия, нитрата калия и карбоната кальция будет состоять из четырех твердых фаз, а смесь безводного карбоната натрия с десятиводным кристаллогидратом $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ представляет собой двухфазную систему, так как оба вещества не только различны по содержанию воды, но и имеют определенную кристаллическую структуру, а следовательно, отличаются и по физико-химическим свойствам.

Понятие фазы неприменимо к очень малым количествам вещества и к системам с развитой поверхностью.

2. Виды дисперсных систем

В природе не существует абсолютно чистых веществ. Даже те вещества, которые мы считаем чистыми, всегда содержат хотя бы небольшое количество примесей. Наличие примесей порой очень сильно меняет свойства веществ. Например, железо с очень низким содержанием примесей ("особо чистое" железо) - мягкий и ковкий металл, который практически не подвергается коррозии, но в виде тонкораздробленного порошка самовозгорается на воздухе. В то же время сталь - однородный сплав железа с углеродом - это твердое, упругое, легко ржавеющее во влажном воздухе вещество, загорающееся лишь при нагревании выше 1500°C .

Получение индивидуальных веществ высокой чистоты, как правило, представляет собой технически сложную задачу.

Очевидно, нас окружают главным образом не индивидуальные вещества, а их смеси того или иного качественного и количественного состава, иначе говоря, дисперсные системы. Рассмотрим виды дисперсных систем, существующих в природе.

Смеси веществ по степени дисперсности (*дисперсность* - характеристика размеров частиц данного вещества) условно разделяют на грубодисперсные, или механические смеси (размер частиц свыше 100 нм), коллоидные растворы (размер частиц 1-100 нм) и истинные растворы, размер частиц которых определяется размером ионов и молекул.

Механические смеси (взвеси) и коллоидные растворы являются многофазными (гетерогенными) системами, в которых частицы одного или нескольких веществ

распределены в какой-либо среде. Механические смеси в зависимости от агрегатного состояния среды и распределенных в ней других веществ имеют свои особые названия: суспензия, эмульсия, аэрозоль, пена.

Суспензия - взвесь частиц одного или нескольких твердых веществ в жидкой среде. Обычно твердые частицы настолько велики, что они постепенно оседают под действием силы тяжести. Размеры взвешенных частиц суспензий более 1000 нанометров ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). Устойчивые суспензии образуются в тех случаях, когда плотности твердой и жидкой фаз почти не различаются или на твердых частицах адсорбируются полярные молекулы жидкой фазы или ионы растворенных веществ. Одноименно заряженные твердые частицы при своем движении уже не сталкиваются и не слипаются. Примеры суспензии - известковое молоко, гуашевые краски и другие краски, содержащие минеральные пигменты, фруктовый сок с мякотью и т.д.

Эмульсия - взвесь капель одной или нескольких жидких фаз в среде другой по составу жидкой фазы. Эмульсии со временем разрушаются, капли при соприкосновении друг с другом сливаются, и система постепенно расслаивается снова на несмешивающиеся жидкости. Широко известные примеры эмульсий - молоко (капельки жира в воде), водно-эмульсионные (латексные) краски, а также косметические кремы, лекарственные мази, бытовые хозяйственные препараты.

Аэрозоли - взвесь жидких или твердых частиц в газообразной среде. К аэрозолям относятся туман, дым и пыль. Наиболее мелкие частицы (менее 100 нм) содержатся в дыме. Частицы твердых веществ в аэрозолях часто несут определенный заряд: оксиды металлов (Fe_2O_3 , MgO , ZnO , Cr_2O_3 и др.) образуют отрицательно заряженную пыль, а кислотные оксиды и неметаллы (SiO_2 , C , S_8 , TiO_2 и др.) - положительно заряженную.

Пены образуются при распределении пузырьков газа в жидкой или твердой среде. Такие примеры этого явления, как образование мыльной пены, хорошо известны. При включении пузырьков газа, частиц жидкого вещества или твердой примеси в твердую основу мы наблюдаем окклюзию (пример - пенопласт).

Коллоидные растворы (или золи) - системы, включающие среду, где распределены очень мелкие (микрогетерогенные) частицы, участвующие в интенсивном беспорядочном движении. Это явление (броуновское движение) открыл английский ученый, ботаник Р. Броун (1773-1858). В коллоидном растворе взвешенные частицы равномерно распределены по объему и очень медленно осаждаются (коагулируют).

Золи кажутся однородными и прозрачными, но при боковом освещении рассеивают свет. Это явление носит название "эффект Тиндаля", по имени открывшего его английского физика Дж. Тиндаля (1820-1893).

В качестве примера коллоидного раствора можно привести раствор серы в воде, образующийся сразу после смешения сероводородной воды с небольшим количеством хлорной воды.

В дальнейшем в данном пособии мы будем рассматривать только истинные растворы.

Истинные растворы - это однофазные (гомогенные) системы переменного состава, содержащие атомы, ионы или молекулы и состоящие из них небольшие устойчивые группы (ассоциаты). Истинные растворы могут быть газообразными (смесь газов в атмосфере Земли, состоящая из азота, кислорода, диоксида углерода, аргона и других газов, азотоводородная смесь в промышленном синтезе аммиака и др.), жидкими (морская вода - раствор хлорида натрия, сульфата натрия и других солей в воде, нефть - смесь углеводородов и др.) и твердыми (сплавы металлов, минералы и т.п.).

3. Качественный и количественный состав растворов

Любой раствор состоит из растворителя (это среда, в которой распределяется растворяемое вещество) и растворенного вещества (или нескольких растворенных веществ). Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, обычно считают растворителем, а другие вещества - растворенными в нем.

Но это не всегда так. Если одно из веществ раствора является жидкостью, а другие - твердыми или газообразными веществами, то растворителем принято называть жидкость даже тогда, когда остальные вещества присутствуют в растворе в большем количестве - например, 70%-ный раствор твердой ортофосфорной кислоты (растворенное вещество) в воде (растворитель). Это связано с более строгим определением качественного состава растворов, согласно которому растворитель - это вещество, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора.

В тех случаях, когда оба смешиваемых вещества представляют собой жидкости, оба приведенных выше определения растворителя и растворенного вещества становятся условными: например, 98%-ный раствор серной кислоты в воде исследователь (в зависимости от целей своей работы) может рассматривать также и как 2%-ный раствор воды в серной кислоте. То же относится к смесям вода - этанол, вода - ацетон, вода - уксусная кислота и т.д.

Примем для растворителя индекс 1, для растворенного вещества - индекс 2. Тогда раствор представляет собой гомогенную систему, включающую растворенное вещество B_2 и растворитель B_1 . Если массы растворенного вещества m_2 и растворителя m_1 сопоставимы ($m_2 \cong m_1$), то раствор считают концентрированным, если масса растворенного вещества m_2 существенно меньше массы растворителя m_1 ($m_2 \ll m_1$), то раствор считают разбавленным.

Соотношение количеств растворенного вещества и растворителя определяют концентрацию раствора - количественную характеристику его состава.

4. Способы выражения состава раствора

В химии для количественного выражения состава растворов чаще всего используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и эквивалентную концентрацию (нормальность). Существуют также моляльная концентрация (моляльность), мольная доля, а также массовая концентрация и объемная концентрация (табл. 1).

Таблица 1. Способы выражения концентрации растворов

Наименование и обозначение	Расчетная формула* и размерность
Массовая доля w	$w = m_B / m_P = m_B / (m_B + m_s)$ [доли от 1 или %]
Объемная доля (для газов) v_i	$v_i = V_B / V$ [доли от 1 или %]
Мольная доля μ_i	$\mu_i = n_B / (n_B + n_s)$ [доли от 1]
Массовая концентрация B	$B = m_B / V_s$ [г / л]
Молярная концентрация c_B (молярность)	$c_B = n_B / V$ [моль / л]
Эквивалентная концентрация (нормальность) c_{eq}	$c_{eq} = n_{eq} / V = (z n_B) / V$ [моль экв. / л]
Моляльная концентрация m_i (моляльность)	$m_i = n_B / m_s$ [моль / кг]

* Условные обозначения: m_B - масса растворенного вещества; m_s - масса растворителя, m_P - масса раствора; n_B - количество растворенного вещества (моль); n_{eq} - эквивалентное количество растворенного вещества (моль эквивалентов); n_s - количество растворителя (моль); V - объем раствора; V_B - объем растворенного вещества (газообразного); z - эквивалентное число

Под концентрацией раствора химики подразумевают, прежде всего, молярность раствора (т.е. количество растворенного вещества n_B в моль, отнесенное к общему объему раствора в л). Единица измерения молярной концентрации c_B - моль/л.

Если в растворе серной кислоты H_2SO_4 молярная концентрация равна 1 моль/л, то это обозначается как 1М раствор H_2SO_4 (одномолярный раствор серной кислоты).

Молярность раствора рассчитывается по данным о его приготовлении или по результатам химического анализа, позволяющим судить о содержании растворенного вещества в некотором объеме раствора.

Помимо молярности, принято характеризовать концентрацию массовой долей растворенного вещества. Массовая доля w_B растворенного вещества В - это отношение его массы m_B к сумме масс растворенного вещества и растворителя, в частности воды (т.е. к массе раствора):

$$w_B = m_B / m_p = m_B / (m_B + m_{\text{воды}})$$

Раствор, в котором массовая доля растворенного вещества равна w_B (%), характеризуется тем же значением процентного содержания. Например, раствор с массовой долей хлороводорода $w_{\text{HCl}} = 0,2$ (т.е. 20%) может быть обозначен как 20%-ный раствор HCl (20-процентный раствор хлороводорода в воде). Зная массу растворенного вещества и растворителя, легко рассчитать массовую долю.

Эквивалентная концентрация (нормальность) учитывает, в какой конкретной реакции собираются использовать данный раствор, и для перехода от молярной концентрации к эквивалентной нужно определить фактор эквивалентности или эквивалентное число.

В случае обменной реакции эквивалентное число равно количеству (моль) однозарядных ионов (катионов или анионов), присоединяемых или замещаемых в данной реакции в расчете на 1 моль вещества, для которого определяется это число.

В случае окислительно-восстановительной реакции эквивалентное число равно количеству (моль) электронов, принятых или отданных в данной полуреакции окисления или восстановления в расчете на 1 моль вещества, для которого определяется эквивалентное число.

На практике часто возникает необходимость в пересчете одного способа выражения состава раствора в другой, например известного процентного содержания (массовой доли в %) в молярность раствора. Для расчетов такого рода требуется знать плотность растворов.

Если для приготовления раствора используют не безводное вещество, а его кристаллогидрат $B \cdot nH_2O$, то следует учитывать при расчетах воду, которая входит в состав кристаллогидрата (кр). Массу кристаллогидрата $m_{\text{кр}}$ определяют по формуле

$$m_{\text{кр}} = [m_B \cdot M_{\text{кр}}] / M_B$$

где $M_{\text{кр}}$ - молярная масса кристаллогидрата; m_B - расчетная масса вещества в растворе заданного состава.

Определение массы воды $m_{\text{воды}}$, которую необходимо добавить к рассчитанной массе кристаллогидрата для получения раствора заданного состава с массой m_p , ведут по разности:

$$m_{\text{воды}} = m_p - m_{\text{кр}}.$$

В лабораторной практике часто приходится готовить разбавленный раствор с массовой долей растворенного вещества w_B и массой m_p из концентрированного раствора того же вещества w_B и m_p разбавлением последнего водой с массой $m_{\text{воды}}$.

Тогда все величины будут связаны между собой соотношением

$$w_B \cdot m_p = w_B \cdot (m_p + m_{\text{воды}}) = w_B \cdot m_p,$$

так как масса растворенного вещества остается постоянной при разбавлении концентрированного раствора водой, а масса разбавленного раствора равна сумме массы более концентрированного раствора и добавленной воды:

$$m_p = m_p + m_{\text{воды}}.$$

Возможен и способ приготовления концентрированного раствора выпариванием некоторой массы $m_{\text{воды}}$ из разбавленного раствора. Тогда все величины связаны соотношением:

$$w_B \cdot m_p = w_B \cdot (m_p - m_{\text{воды}}) = w_B \cdot m_p,$$

поскольку масса растворенного вещества остается постоянной при выпаривании из раствора воды и

$$m_p = m_p \cdot m_{\text{воды}}.$$

На практике иногда появляется необходимость приготовления раствора промежуточного состава - w_B , m_p - при смешивании концентрированного и разбавленного растворов. Тогда все величины связаны соотношением

$$w_B \cdot m_p = w_B \cdot (m_p + m_{\text{воды}}) = w_B \cdot m_p + w_B \cdot m_p$$

так как масса растворенного вещества в приготовленном растворе равна сумме масс этого вещества в концентрированном и разбавленном растворах.

5. Насыщенный, ненасыщенный и пересыщенный растворы

Состояние бинарного раствора определяется тремя параметрами: температурой, давлением и концентрацией растворенного вещества. Давление сильно влияет на свойства газов, но, если оно не очень велико, почти не оказывает влияния на свойства жидкостей и твердых тел. Поэтому можно считать, что состояние бинарного раствора определяется двумя параметрами. При растворении твердого, или газообразного вещества в выбранном растворителе при p , $T = \text{const}$ концентрация раствора увеличивается не беспредельно.

Рано или поздно вещество перестает растворяться, достигается определенная его концентрация, которая при дальнейшем, даже самом длительном контакте растворяемого вещества и растворителя в условиях интенсивного перемешивания, уже более не меняется и остается величиной постоянной. Это признак наступления фазового равновесия

растворяемое вещество \rightleftharpoons раствор

При смешении двух жидкостей могут происходить более сложные процессы, они будут рассмотрены далее в отдельном параграфе. Если, поддерживая постоянную температуру, в стакан с водой при перемешивании вносить порциями кристаллический хлорид натрия, то вначале мы будем наблюдать полное растворение каждой очередной порции соли. Однако после внесения некоторой очередной порции соли мы обнаружим, что дальнейшего растворения не происходит. Значит, наступило состояние насыщения – равновесие между раствором и растворяемым веществом (рис.1, а).

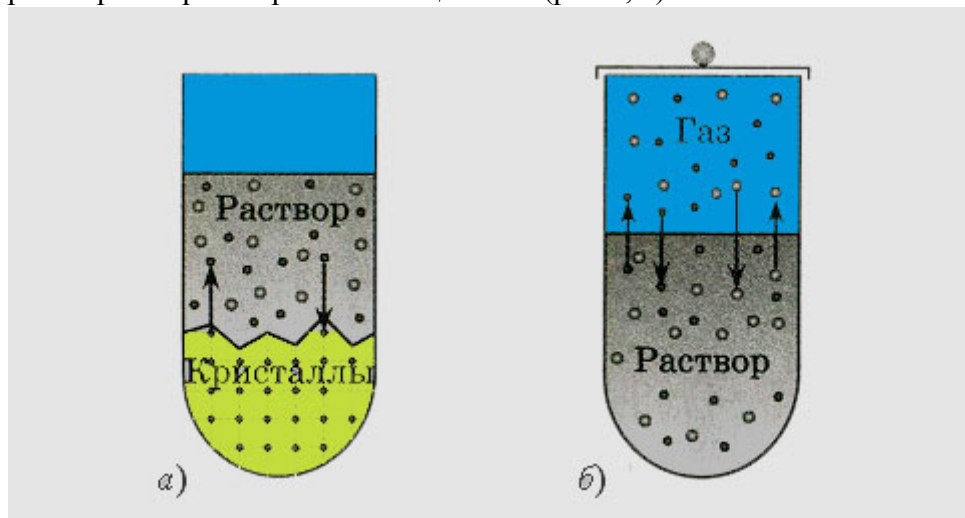


Рис. 1. Фазовое равновесие растворяемое вещество \rightleftharpoons раствор для растворения в жидкости твердого вещества (а) и газообразного вещества (б)

Аналогичный опыт может быть проведен и в том случае, когда растворяемое вещество – газ (рис. 1, б). Фазовое равновесие между растворяемым веществом и раствором по своему характеру является равновесием динамическим: непрерывно какая-то часть вещества переходит в раствор, растворяется, и одновременно такая же часть этого вещества выделяется из раствора.

Раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворяемым веществом, называется насыщенным. Насыщенный раствор представляет собой самостоятельную фазу и, разумеется, может быть отделен от осадка, оставаясь насыщенным. Такой раствор при

постоянной температуре имеет неизменный химический состав, а его концентрация определяется растворимостью вещества.

Твердую фазу, напротив, практически невозможно отделить от пропитывающего ее раствора, и для определения ее состава, если он изменился в результате, например, образования из безводной соли кристаллогидрата, существуют специальные приемы.

Растворимость вещества, с качественной точки зрения, – это его способность растворяться в данном растворителе при определенных условиях. Количественно растворимость выражают концентрацией насыщенного раствора данного вещества при заданных температуре и давлении.

Насыщенные растворы могут быть как концентрированными, так и разбавленными, в зависимости от значения растворимости веществ. Например, насыщенный раствор иодида натрия содержит 179,3 г соли в 100 г воды (20 °С), а насыщенный раствор иодида серебра – только $3,56 \cdot 10^{-6}$ г AgI в 100 г воды (20 °С). В насыщенном концентрированном растворе массы растворенного вещества и растворителя сравнимы между собой, а в насыщенном разбавленном растворе масса растворенного вещества многократно меньше, чем присутствующего растворителя.

Многие вещества могут образовывать в определенных условиях пересыщенные растворы, в которых содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе этого же вещества при тех же значениях температуры и давления. Такие растворы неустойчивы и при контакте с растворенным веществом или даже без видимого внешнего воздействия переходят в насыщенные растворы, выделяя избыток растворенного вещества.

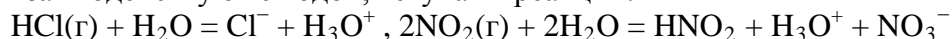
Наконец, существует еще одно состояние растворов – ненасыщенные растворы. Ненасыщенным называют раствор, в котором при данных температуре и давлении возможно дальнейшее растворение уже содержащегося в нем вещества. В опыте с растворением соли в воде ненасыщенный раствор получался при внесении первых порций растворяемого вещества.

6. Растворимость газов

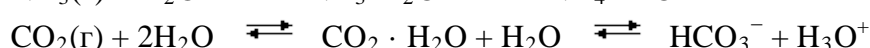
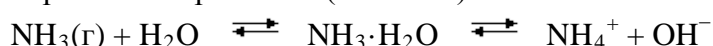
Взаимная растворимость газов неограниченна. Это означает, что при смешивании нескольких газов они образуют однородный газообразный раствор, независимо от количественного соотношения. Такого рода процессы очень часто наблюдаются в повседневной жизни (например, запах быстро распространяется в помещении, куда внесли открытый флакон духов).

Растворимость газа в жидкости зависит от природы газа, растворителя, температуры и при постоянной температуре прямо пропорциональна парциальному давлению p_B газа В над раствором (закон Генри). Этот закон верен только для небольших давлений (не более 0,1 МПа).

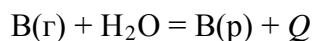
Для газов, химически взаимодействующих с растворителем, например, для систем HCl – H₂O и NO₂ – H₂O закон Генри не выполняется, так как эти газы практически необратимо взаимодействуют с водой, вступая в реакции:



Для систем NH₃ – H₂O и CO₂ – H₂O, в водной фазе которых происходят процессы обратимого протолиза (см. ниже):



закон Генри приближенно выполняется лишь в той области концентраций, в которой степень протолиза невелика. Для абсолютного большинства газов изменение энтальпии при растворении в воде имеет отрицательное значение ($\Delta H^\circ < 0$, процесс экзотермический). Другими словами, тепловой эффект растворения газов в воде положителен:



Например, для O_2 , H_2 и N_2 значения $\Delta H^\circ(298\text{ K})$ при растворении в воде равны соответственно $-12,1$, $-3,8$ и $-10,5$ кДж/моль. В этом случае $Q_{\text{растворения}}$ составляет соответственно $12,1$, $3,8$ и $10,5$ кДж/моль.

В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение температуры вызывает уменьшение растворимости газов в жидкости (рис. 2), поскольку их растворение – процесс экзотермический.

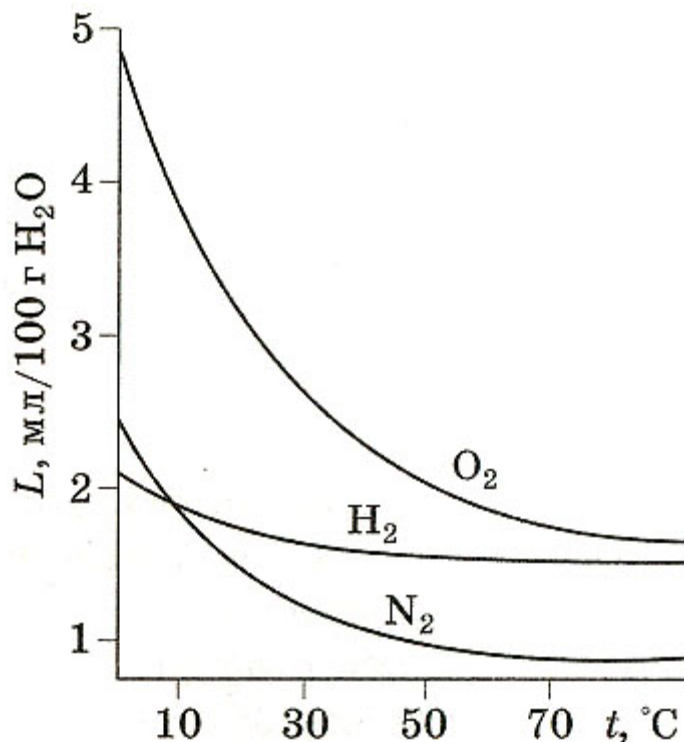


Рис. 2. Зависимость растворимости некоторых газов в воде от температуры

Газы растворяются в органических растворителях лучше, чем в воде. Растворимость газов в воде уменьшается при добавлении к раствору солей, ионы которых более прочно связываются с молекулами воды, чем молекулы газа, понижая тем самым его растворимость.

7. Взаимная растворимость жидкостей

При смешивании двух жидкостей можно наблюдать самую различную их взаимную растворимость: от практически полной нерастворимости друг в друге (ртуть - вода) до неограниченной смешиваемости (ацетон - вода). Неограниченно растворяются в воде все жидкие неорганические кислоты (HNO_3 , $HClO_4$, HCN , $HNCS$, и др.), простейшие органические кислоты ($HCOOH$, CH_3COOH и др.), простейшие спирты и кетоны (CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3COCH_3 и др.). Если жидкости растворяются друг в друге ограниченно, то происходит их расслаивание с образованием двух жидких фаз, причем фаза с большей плотностью будет находиться внизу (рис. 3). Соприкасающиеся слои жидкостей находятся в фазовом равновесии, и каждый слой представляет собой насыщенный раствор одной жидкости в другой при данной температуре.

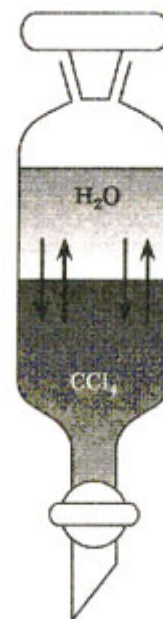
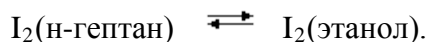


Рис. 3. Фазовое равновесие в системе из двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью: раствор CCl_4 в воде и раствор H_2O в тетрахлориде углерода

Если в систему, включающую две несмешивающиеся жидкости, ввести некоторое третье вещество, то это вещество будет распределяться между двумя жидкими фазами и концентрироваться в той из них, в которой оно больше растворимо. Например, при смешивании раствора иода в н-гептане C_7H_{16} с этанолом C_2H_5OH образуется двухфазная система:



Верхний слой н-гептана окажется почти бесцветным, а в нижнем слое этанола будет находиться основная часть иода, так как растворимость иода в этих растворителях различна: в этаноле 21,3%, а в н-гептане 1,7% при 25 °С.

Растворитель, концентрирующий в своей фазе вещество В, называют экстрагентом. Жидкостную экстракцию используют для извлечения и разделения растворенных веществ путем их перевода из одной жидкой фазы в другую при перемешивании обеих фаз.

Этим методом извлекают ценные лекарственные вещества из растительного сырья, иод и бром из природных вод, ведут разделение редких элементов в промышленности и т.д.

8. Растворимость твердых веществ

Все твердые вещества обладают способностью в той или иной степени растворяться в различных жидкостях. Различие в растворимости твердых веществ может быть очень большим. Существует условное деление веществ по их растворимости в конкретном растворителе при определенной температуре на нерастворимые, малорастворимые и растворимые вещества. Концентрационные границы подобного деления условны и, естественно, лишены какого-либо физико-химического смысла.

К нерастворимым относят вещества, растворимость которых меньше 0,001 моль/л, к малорастворимым – вещества с растворимостью 0,001-0,1 моль/л, а к растворимым – вещества с растворимостью более 0,1 моль/л.

В группу растворимых в воде веществ входят почти все ацетаты, нитраты и тиоцианаты металлов и аммония, хлориды, бромиды и иодиды металлов и аммония, кроме галогенидов свинца(II), меди(I), ртути(I) и серебра(I); сульфаты металлов, за исключением сульфатов щелочноземельных металлов, свинца и серебра.

Группу нерастворимых в воде веществ образуют сульфиды, гидроксиды, сульфиты, хроматы, средние карбонаты и фосфаты металлов, кроме производных щелочных металлов и аммония. Карбонат, фторид и фосфат лития относят к малорастворимым в воде солям.

9. Диаграмма растворимости

Растворимость большинства твердых веществ возрастает с повышением температуры. Зависимость растворимости твердого вещества от температуры можно изобразить в виде диаграммы растворимости (рис. 4).

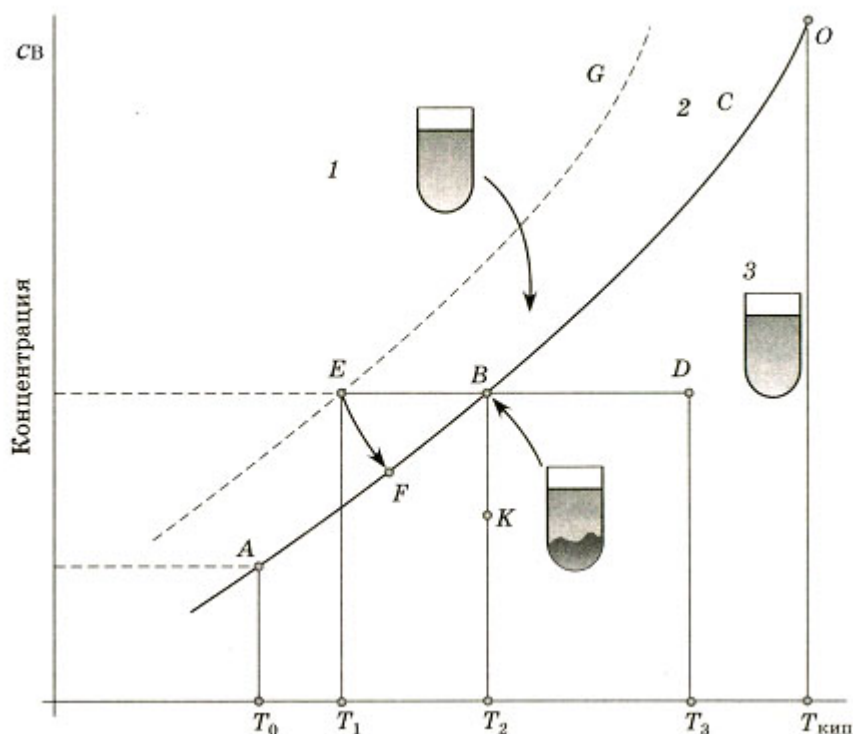


Рис. 4. Диаграмма (политерма) растворимости: ABC - кривая растворимости; EG - кривая максимума пересыщения; 1- область нереализуемого пересыщения; 2 - область неустойчивых (метастабильных) пересыщенных растворов; 3 - область ненасыщенных растворов

Кривая растворимости ABC на такой диаграмме отвечает фазовому равновесию:

кристаллы \rightleftharpoons насыщенный раствор

Ниже кривой растворимости находится область ненасыщенных растворов. Растворы, состав которых отвечает этой области, способны и дальше растворять данное вещество. В частности, при добавлении кристаллов вещества к его раствору, состав которого отвечает точке K (рис. 4), будет происходить растворение кристаллов при постоянной температуре T_2 с увеличением концентрации раствора от точки K до точки B. При добавлении кристаллов растворенного вещества при данной температуре к его насыщенному раствору (например, отвечающему т. В на диаграмме), концентрация вещества в растворе останется прежней. Все добавленное количество вещества осядет на дно сосуда, в котором находится насыщенный раствор с осадком.

При нагревании насыщенного раствора от температуры T_2 до температуры T_3 кристаллы, находящиеся в равновесии с раствором, начнут растворяться, и точка В станет передвигаться вверх по кривой растворимости до тех пор, пока не будет достигнута температура кипения насыщенного раствора.

С этого момента точка В перестает перемещаться по кривой растворимости, так как концентрация вещества в растворе не изменяется, растворитель переходит из раствора в газообразную, а растворенное вещество - в твердую фазу. В точке О, отвечающей температуре кипения насыщенного раствора при данном давлении, кривая растворимости обрывается.

Значения температуры кипения насыщенных растворов зависят от природы растворителя и растворенного вещества и внешнего давления. Например, температура кипения насыщенного раствора NaCl (39,7 г в 100 г H_2O) при атмосферном давлении равна 109 °С, а температура кипения насыщенного раствора KI (221 г в 100 г H_2O) равна 118 °С.

При осторожном, без встряхивания и перемешивания, охлаждении раствора состава, отвечающего точке D (от T_3 до T_1), концентрация вещества в растворе не изменяется до тех пор, пока не будет достигнута точка E, отвечающая экспериментально достижимой границе метастабильной области пересыщенных растворов (т.е. области неустойчивого термодинамического равновесия). В этой точке внезапно начинается кристаллизация вещества. Она будет продолжаться даже в том случае, если прекратить охлаждение, при этом уменьшение концентрации вещества в растворе будет происходить по кривой EF. В точке A кристаллизация прекращается, так как раствор становится насыщенным.

Пересыщенные растворы - это неустойчивые однофазные системы. Введение в такой раствор небольшого кристалла растворенного вещества тотчас же вызывает массовую кристаллизацию, которая представляет собой одновременное появление в объеме раствора многих кристаллов вещества.

Кристаллизация в пересыщенном растворе может начаться и спонтанно. Некоторые спонтанно возникшие в пересыщенном растворе зародыши становятся центрами кристаллизации, которые постепенно увеличиваются в размерах, превращаясь в мельчайшие кристаллы. Эти кристаллы продолжают дальше расти, уменьшая пересыщение раствора. Чем больше абсолютное пересыщение раствора, тем больше вероятность превращения зародыша в центр кристаллизации вещества, тем интенсивнее будет проходить кристаллизация.

Граница области метастабильных растворов (кривая EG, рис. 4) для одного и того же вещества не является строго определенной, линией, ее положение зависит от многих факторов: наличия в растворе механических примесей, шероховатости стенок сосуда, внешних вибраций и т. п. При интенсивном перемешивании охлаждаемого раствора кристаллизация вещества всегда начинается сразу же при пересечении кривой растворимости в точке B.

Растворимость твердых веществ в жидкостях не всегда увеличивается при нагревании раствора. Известны вещества, растворимость которых, например, в воде при увеличении температуры либо почти не изменяется, либо падает. Очевидно, такие свойства веществ связаны с тепловыми явлениями, сопровождающими образование растворов.

Кривые растворимости кристаллогидратов в воде имеют сложную форму. Точки пересечения ветвей кристаллизации на кривых растворимости кристаллогидратов в воде отвечают изменению состава твердых фаз, находящихся в равновесии с раствором (рис. 5).

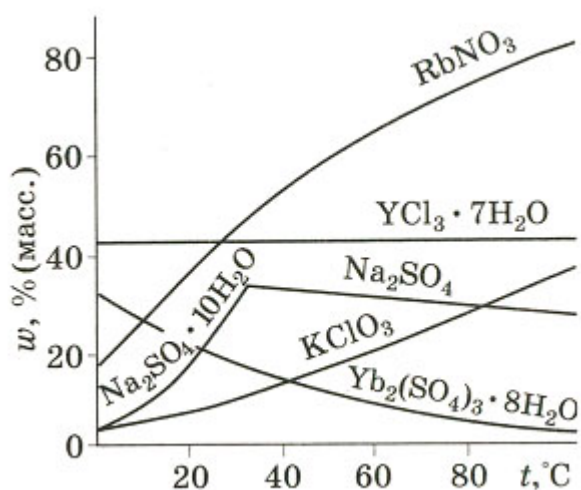


Рис. 5. Диаграммы (политермы) растворимости в воде для разных солей

Кристаллизация является одним из наиболее распространенных методов получения веществ в чистом виде. Для удаления примесей из технических продуктов широко используется перекристаллизация из водного раствора. Для этого, если растворимость

растет с температурой, растворяют вещество в минимальном количестве воды при возможно более высокой температуре, отделяют механические примеси путем фильтрования или отстаивания, а затем, охлаждая раствор, вызывают кристаллизацию очищенного вещества.

Наиболее эффективен этот метод в том случае, когда растворимость сильно меняется при изменении температуры. Однако даже в этом случае при помощи однократной кристаллизации удалить большинство примесей, находящихся в веществе, удается редко.

10. Энергетика растворения кристаллических веществ

Образование ненасыщенных растворов - самопроизвольный физико-химический процесс. В исходном состоянии каждая отдельно взятая фаза - растворяемое вещество и растворитель - являются термодинамически устойчивыми. Внесение первой же порции растворяемого вещества в растворитель приводит к образованию ненасыщенного раствора, что сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы.

Растворение одного вещества в другом продолжается до тех пор, пока энергия Гиббса системы не примет минимальное значение в данных условиях. Если добавлено достаточное количество растворяемого вещества, наступает отвечающее минимуму энергии Гиббса состояние динамического равновесия между твердой фазой и насыщенным раствором. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы. Это означает, что при спонтанной кристаллизации энергия Гиббса системы уменьшается. Иначе говоря, пересыщенный раствор не характеризуется минимумом энергии Гиббса.

Процесс растворения твердого вещества связан с разрушением его кристаллической решетки, т.е. с разрывом межмолекулярных (молекулярная решетка) или межионных (ионная решетка солей) связей, что требует затраты определенного количества энергии. Источником энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки, является процесс образования новых связей между ионами (или молекулами) растворенного вещества и молекулами растворителя, называемый сольватацией (или гидратацией, если растворитель – вода). Процесс сольватации всегда сопровождается выделением энергии.

В результате процесса сольватации в растворе появляются сольватированные, т.е. вступившие во взаимодействие с растворителем молекулы или ионы растворенного вещества. Эти новые молекулярные или молекулярно-ионные образования постоянного или переменного состава, часто называемые сольватами или гидратами (не смешивать с твердыми кристаллосольватами или кристаллогидратами постоянного состава). Суммарное изменение энергии в процессе растворения твердого вещества (энтальпию растворения ΔH) можно представить в виде уравнения Фаянса - алгебраической суммы изменений энтальпии:

$$\Delta H = \Delta H_k + \Delta H_c,$$

где ΔH_k – изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки растворяемого вещества; ΔH_c – изменение энтальпии при сольватации соответствующих частиц. Если $\Delta H_k > \Delta H_c$, то растворение будет происходить с поглощением энергии, т. е. с $\Delta H > 0$. Когда $\Delta H_k < \Delta H_c$, растворение будет экзотермическим, $\Delta H < 0$.

Большинство солей растворяется в воде с поглощением энергии. Для них характерна восходящая кривая растворимости. Экзотермическое растворение наблюдается для ряда безводных солей, для гидроксидов щелочных металлов и сильных кислот (энтальпия гидратации протонов и гидроксид-ионов особенно велика). В этом случае растворимость с ростом температуры падает, кривая растворимости нисходящая.

Из определения изменения энергии Гиббса при растворении:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S; \Delta G < 0 \text{ (при } p, T = \text{const)}$$

следует, что при $\Delta H > 0$ для растворения необходимо, чтобы значение ΔS было положительно и достаточно велико.

Увеличение энтропии в процессе растворения кристаллических веществ вызвано переходом частиц растворяемого вещества из упорядоченного состояния в кристаллах в

хаотическое, т. е. менее упорядоченное состояние в образовавшемся растворе. Для этого процесса всегда характерен рост энтропии.

Экзотермическое растворение твердых веществ обычно также сопровождается ростом энтропии, хотя в этом случае величина ΔS имеет и отрицательную составляющую, обусловленную образованием упорядоченных структурных единиц (например, катионных аквакомплексов) при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя уменьшается, так как неупорядоченность движения молекул газа после растворения в жидкости снижается.

При растворении газов в жидкостях не нужно затрачивать энергию на разрушение межмолекулярных связей, этих связей в газах практически нет (в приближении идеального газа – нет совсем). В уравнении для энтальпии растворения остается только величина ΔH_c . Сольватация или гидратация молекул газа всегда связана с выделением энергии, $\Delta H_c > 0$. Поэтому растворение газов в жидкостях является экзотермическим процессом, для которого характерно уменьшение растворимости с увеличением температуры.

Это явление легко наблюдать: налейте, например, холодной водопроводной воды в стакан и оставьте его на кухне. Вскоре вы обнаружите, что стенки стакана покрылись пузырьками растворенного в воде воздуха. Поглощение кислорода и углекислого газа океанской водой в полярных областях и выделение этих газов в атмосферу в экваториальной области Земли имеет исключительно важное значение в глобальном круговороте этих веществ.

11. Очистка веществ методом перекристаллизации

Растворимость большинства твердых веществ с ростом температуры увеличивается. Если приготовить горячий концентрированный (почти насыщенный) раствор такого вещества, то при охлаждении этого раствора начнется выпадение кристаллов, поскольку растворимость вещества при более низкой температуре меньше. Образование холодного насыщенного раствора, концентрация которого меньше, чем исходного (горячего), будет сопровождаться кристаллизацией "излишка" вещества.

Растворение вещества, содержащего растворимые примеси, в горячей воде, а затем осаждение его из раствора при достаточном охлаждении - это способ очистки вещества от растворимых примесей, который называют перекристаллизацией. Примеси при этом, как правило, остаются в растворе, так как присутствуют там в ничтожно малых ("следовых") количествах и при охлаждении не могут образовать своего насыщенного раствора.

Некоторая часть очищаемого вещества также остается в холодном насыщенном растворе, который в лабораторной практике называют маточным, и такие неизбежные (плановые) потери вещества можно рассчитать по значению растворимости вещества при этой температуре.

Чем больше уменьшается растворимость вещества при охлаждении раствора, тем выше будет выход перекристаллизованного вещества.

Многие твердые вещества при кристаллизации из водного раствора образуют кристаллогидраты; например, из водного раствора сульфат меди(II) кристаллизуется в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. В этом случае при расчете необходимо учитывать воду, которая входит в состав кристаллогидрата.

Перекристаллизация имеет большое значение в химии и химической технологии, поскольку подавляющее большинство твердых веществ - химических продуктов, реактивов, химикатов, лекарств и т.д. получают из водных и неводных растворов, а заключительная стадия этого получения - кристаллизация (или перекристаллизация с целью повышения чистоты продукта). Поэтому очень важно проводить указанные процессы эффективно, с наименьшими потерями и высокими показателями качества.

12. Растворы электролитов и неэлектролитов

В этой главе мы будем рассматривать только достаточно разбавленные растворы, в которых взаимодействием частиц растворенного вещества друг с другом можно пренебречь.

С давних пор известно, что некоторые из таких растворов проводят электрический ток, но причина этого явления длительное время была неизвестна. Обычно полагали, что проводящие ток заряженные частицы образуются в растворе непосредственно в момент наложения на электроды внешней разности потенциалов.

Это позволяло, как тогда казалось, объяснить, например, открытые еще в начале XIX века процессы электролиза (само слово "электролиз" означает "разложение под действием электричества"). В последней четверти XIX века были термодинамически обоснованы и экспериментально подтверждены законы, управляющие так называемыми *коллигативными* свойствами, т.е. свойствами, зависящими не от природы растворенного вещества, а только от его молярной концентрации или, иначе говоря, от числа частиц в единице объема раствора.

К числу таких свойств относятся, в частности, понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем и повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем при том же давлении.

Вскоре выяснилось, что растворы электролитов не подчиняются этим законам - они ведут себя так, как будто бы содержат в единице объема гораздо больше частиц, чем можно было предполагать, исходя из концентрации формульных единиц. Так, 0,1М раствор NaCl замерзает почти при той же температуре, что и 0,2М раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$, что соответствует примерно вдвое большему числу частиц в единице объема раствора по сравнению с ожидавшимся. В химической науке возник серьезный кризис.

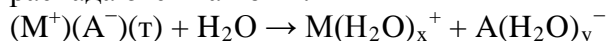
Выход из возникшего кризиса был предложен в 1887 г. шведским ученым С. Аррениусом, объяснившим появление дополнительных формульных единиц в водном растворе распадом растворенных веществ – электролитов – на ионы. Этот процесс распада был назван электролитической диссоциацией, а соответствующий комплекс физико-химических представлений – *теорией электролитической диссоциации*.

В самом общем виде процессы, протекающие при растворении электролита МА в жидком растворителе Ж₁, отображаются следующей схемой:

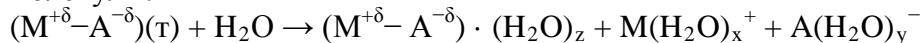


Здесь МА(s) – сольватированная молекула растворенного вещества, а $M^+(s)$ и $M^-(s)$ – сольватированные ионы (катион и анион), возникающие при электролитической диссоциации молекулы растворенного вещества в результате ее взаимодействия с молекулами растворителя.

В роли растворяемых веществ – электролитов в случае водных растворов могут выступать вещества с ионной кристаллической решеткой (такие как KCl, LiOH и т.п.) или вещества, для которых характерно образование ковалентных полярных связей (такие как HgCl₂, CdI₂ и т.д.). Вещества с ионной кристаллической решеткой в водном растворе полностью распадаются на ионы:



В результате образуются гидратированные ионы, которые принято обозначать как $M^+(p)$ и $A^-(p)$. В случае веществ, в которых между составляющими их структурными компонентами реализуются полярные ковалентные связи, распад полярных частиц на ионы идет не до конца, в растворе наряду с ионами, остаются и гидратированные молекулы:



Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называют электролитической диссоциацией или ионизацией вещества в растворах.

Теория электролитической диссоциации была создана в 1884-1887 гг. шведским химиком С. Аррениусом и развита в трудах И.А. Каблукова, В.А. Кистяковского на основе

химической (гидратной) теории растворения Д.И. Менделеева. Эта классическая теория позволила объяснить, как **электропроводность** растворов, так и протекание химических реакций в них.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. при растворении солей, кислот и оснований в воде происходит ионизация этих веществ с образованием заряженных частиц - ионов: положительных (катионов) и отрицательных (анионов);
2. электрическая проводимость растворов солей, кислот и оснований в воде прямо пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.

Возможность и степень распада растворенного вещества на ионы определяется природой растворенного вещества и растворителя. Электролитической ионизации в полярных растворителях подвержены ионные и молекулярные соединения с полярным типом связи. Вода относится к наиболее сильным ионизирующим растворителям (мерой этого воздействия является относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, значение которой для воды равно $\epsilon = 84,2$).
 В растворе вызывают не только вода, но и неводные полярные растворители, такие как жидкие аммиак, диоксид серы и др.

Электролитическая ионизация обусловлена взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Упрощенно, без учета Н-связей в воде, этапы электролитической диссоциации представлены на рис 6:

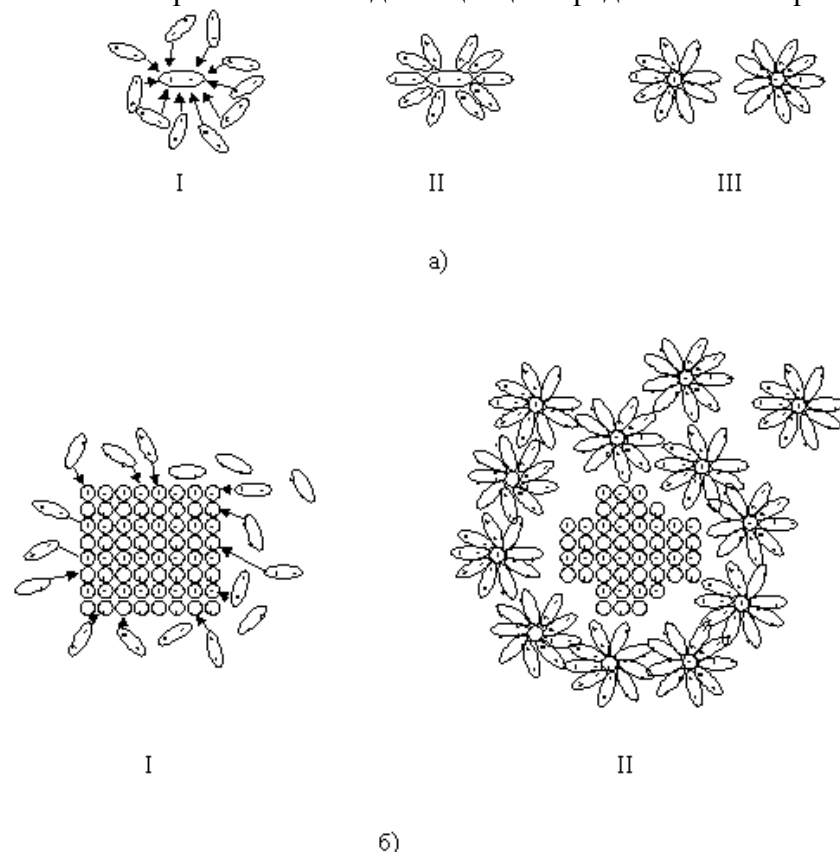
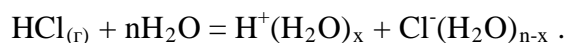
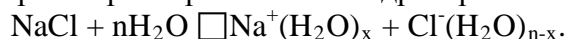


Рис 6. Этапы электролитической ионизации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б): 1 - сольватация; 2 - ионизация; 3 - диссоциация.

Подготовительным этапом электролитической диссоциации является сольватация вещества (этап 1). Далее полярные молекулы (например, HCl) поляризуются в силовом поле окружающих их диполей растворителя, и вследствие сильного смещения связывающих электронов связь становится ионной. Происходит ионизация молекулы (этап 2), а затем гетеролитическая диссоциация связи с образованием гидратированных ионов:

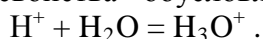


Сольватация вещества наблюдается и при растворении преимущественно ионных кристаллов (например, NaCl) в воде. Взаимодействие с полярными молекулами растворителя способствует ослаблению связей в кристалле и обеспечивает возможность перехода ионов Na и Cl в раствор с образованием гидратированных ионов:

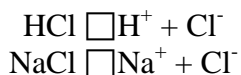


Количество молекул в сольватной оболочке меняется в зависимости от природы иона, температуры и концентрации раствора. Поэтому формулой невозможно точно передать состав сольвата, т.к. он может быть, например, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{23}$ и др. Исключение составляют ионы металлов, являющиеся комплексообразователями с определенным координационным числом, молекулы воды составляют его внутреннюю гидратную сферу, поэтому в ионных уравнениях их записывают: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т.п.

В водных растворах практически отсутствует в свободном состоянии ион H^+ , т.к. его сильные акцепторные свойства обуславливают протекание химической реакции с участием воды:



На 1 моль ионов гидроксония H_3O^+ приходится лишь 10 моль ионов H^+ . Однако, такая запись слишком громоздка и поэтому в ионных уравнениях принято записывать символы свободных ионов:



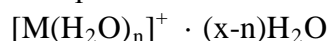
По способности вещества распадаться или не распадаться в расплаве или растворе на ионы различают, соответственно, **электролиты и неэлектролиты**.

Электролиты - это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам принадлежат большинство солей и гидроксиды.

Неэлектролиты - это сложные вещества, которые не распадаются на ионы и вследствие чего их растворы и расплавы не проводят электрический ток. К неэлектролитам относят большую часть органических соединений, например, бензол, глюкозу, крахмал (важнейшие исключения: органические кислоты и органические основания).

13. Состояние гидратированных ионов в растворе

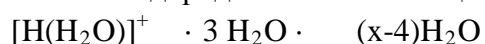
Гидратная оболочка катионов металлов в водном растворе включает две зоны гидратации. В первой зоне гидратации находится определенное число молекул воды, равное координационному числу (КЧ) для данного аквакомплекса. Эти молекулы воды прочно связаны с центральным атомом комплекса. Вторая зона гидратации включает неопределенно большое число молекул воды, связанных значительно слабее:



Первая зона гидратации Вторая зона гидратации

В качестве примеров можно привести $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{p})$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{p})$. Здесь обозначение (p) указывает на наличие второй зоны гидратации, неопределенной по количеству молекул воды.

Катион водорода - особая частица. В водном растворе он имеет три зоны гидратации:



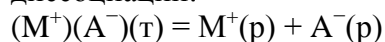
Первая зона гидратации Вторая зона гидратации Третья зона гидратации

Если рассматривать только первую зону гидратации, получим катион оксония с формулой H_3O^+ и тремя совершенно равноценными связями О—Н. Спектроскопические исследования показывают, что катион оксония существует как в газовой фазе, так и в различных жидких и твердых веществах, в последних - часто в узлах кристаллической решетки.

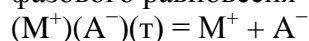
У гидратированных анионов имеется только одна зона гидратации с неопределенным числом присоединяемых молекул воды, например: $\text{OH}^- \cdot y\text{H}_2\text{O}$; обозначение гидратированного аниона: $\text{OH}^-(p)$.

14. Сильные электролиты

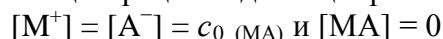
Для сильных электролитов $(M^+)(A^-)$, обладающих в твердом состоянии ионной кристаллической решеткой, растворение в воде тождественно процессу полной диссоциации:



Для упрощения записи в уравнениях реакций диссоциации индекс (p) можно не записывать. Тогда растворение сильного электролита без образования насыщенного раствора (в противном случае знак химической необратимости = следует заменить знаком фазового равновесия \rightleftharpoons) отвечает уравнению:



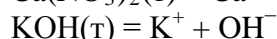
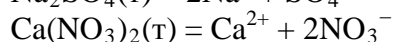
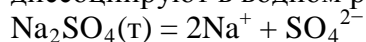
Если аналитическая (т.е. определяемая химическим анализом или заданная приготовлением раствора) концентрация растворенного вещества равна c_0 (MA), то в случае сильного электролита MA в результате полной диссоциации окажется, что равновесные концентрации катиона и аниона равны этой концентрации, а равновесная концентрация недиссоциированного вещества равна нулю:



Степень диссоциации α сильного электролита MA равна 1:

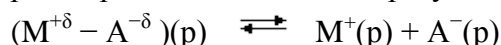
$$\alpha = \frac{[M^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} = 1$$

К числу сильных электролитов в водном растворе относятся соли и гидроксиды металлов с ионной кристаллической решеткой. Примеры таких сильных электролитов – хорошо растворимые сульфат натрия, нитрат кальция, гидроксид калия, которые нацело диссоциируют в водном растворе:

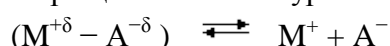


15. Слабые электролиты

При растворении слабых электролитов диссоциации подвергается только часть молекул растворенного вещества. В результате в растворе устанавливается равновесие:



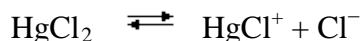
Упрощенная запись уравнения диссоциации такова:



При этом чаще всего $[M^+] = [A^-] \ll c_0 \text{ (MA)}$ и $[MA] \cong c_0 \text{ (MA)}$, однако при очень малых $c_0 \text{ (MA)}$ слабые электролиты, как будет показано ниже, также могут диссоциировать практически нацело. Степень диссоциации α в случае слабого электролита MA всегда меньше 1:

$$\alpha = \frac{[M^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} < 1$$

Примером слабого электролита может служить хлорид ртути(II) HgCl_2 (тривиальное название - сулема, очень сильный яд). Хлорид ртути(II) в водном растворе обратимо диссоциирует:

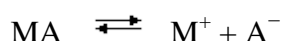


Факторы, от которых зависит сила электролита - это:

- ☐ прочность связи ($M^{\delta+} - A^{\delta-}$) или (M^+) (A^-) (с ростом прочности связи степень диссоциации уменьшается);
- ☐ прочность образующихся сольватов продуктов диссоциации (с увеличением их прочности степень диссоциации растет);
- ☐ относительное количество растворенного вещества B_2 и растворителя $Ж_1$ (концентрация раствора). При понижении концентрации степень диссоциации растет;
- ☐ температура (диссоциация - это эндотермический процесс, поэтому при повышении температуры степень диссоциации увеличивается);
- ☐ природа растворителя (его диэлектрическая проницаемость). В разных растворителях сила электролита может существенно различаться: например, тиоцианат калия KNCS и нитрат серебра(I) AgNO_3 в воде - сильные электролиты, а в этаноле или ацетонитриле CH_3CN те же вещества ведут себя как слабые электролиты.

16. Константа диссоциации слабого электролита

Закон действующих масс вводит в качестве количественной характеристики любого химического равновесия константу химического равновесия. Так, для процесса диссоциации



константа равновесия - константа диссоциации K_d выражается как

$$K_d = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = f(T)$$

Чем больше значение K_d , тем сильнее данный электролит. Так, раствор нитрата серебра AgNO_3 в этаноле характеризуется значением $K_d \cong 10^{-2}$, а в ацетонитриле $K_d \cong 10^{-3}$. Из этого можно сделать вывод, что в этаноле нитрат серебра ведет себя как более сильный электролит, чем в ацетонитриле. Аналогичное выражение можно записать и для диссоциации слабой кислоты (циановодородной HCN , уксусной CH_3COOH и т.д.).

17. Закон разбавления Оствальда

Степень диссоциации определяется константой диссоциации и концентрацией слабого электролита в растворе.

Рассмотрим равновесные молярные концентрации исходного слабого электролита и образовавшихся катионов и анионов в состоянии химического равновесия:

Молярные концентрации веществ	MA	M^+	A^-
В начальный момент времени (τ_0)	c_0	0	0
К моменту достижения равновесия ($\tau_{\text{равн.}}$)	$[\text{MA}] = (1-\alpha)c_0$	$[\text{M}^+] = \alpha c_0$	$[\text{A}^-] = \alpha c_0$

Отсюда:

$$K_d = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)}$$

Данное выражение было впервые выведено немецким физикохимиком В. Оствальдом (закон разбавления Оствальда). Закон разбавления показывает, что степень диссоциации данного слабого электролита зависит от его концентрации и константы диссоциации.

Последняя в данном растворителе и для данного электролита зависит только от температуры.

При очень низкой степени диссоциации ($\alpha < 1\%$) принимают, что $(1 - \alpha) \cong 1$. Тогда уравнение Оствальда упрощается до формулы: $K_d = \alpha^2 c_0$. В таком приближенном виде уравнение Оствальда чаще всего и используется химиками.

Рассматривая зависимость степени диссоциации от концентрации слабого электролита (рис. 6), мы обнаруживаем, что повышение концентрации ведет к снижению степени диссоциации, а разбавление раствора, наоборот, к ее повышению.

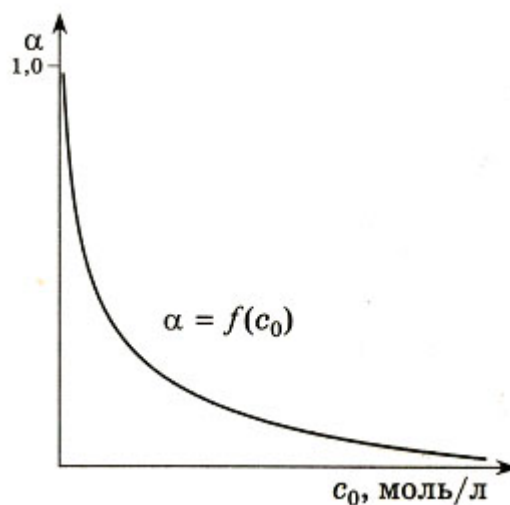


Рис. 6. Зависимость степени диссоциации α от концентрации слабого электролита в растворе c_0 .

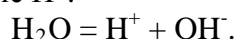
При бесконечном разбавлении (когда концентрация электролита стремится к 0) степень диссоциации стремится к 1.

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Вода является очень слабым амфотерным электролитом:



Свободные ионы водорода H не способны к существованию в водном растворе - они мгновенно гидратируются водой до катионов оксония (H_3O^+). Однако, для простоты записи часто используют обозначение H^+ :



Константа диссоциации воды равна:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

В воде и разбавленных водных растворах электролитов молярная концентрация воды практически постоянна и равна

$$C = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль / л,}$$

где 1000 - масса 1 л воды, г; 18 - молярная масса воды, г/моль.

Поэтому можно считать постоянным произведение:

$$K_B \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксила в воде и разбавленных водных растворах (при постоянной температуре) есть величина постоянная - ионное произведение воды (K_B).

$$K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

При увеличении температуры K_B значительно возрастает:

t, °C	0	18	25	30	50	60
$K_B \cdot 10^{14}$	0,1139	0,5702	1,0008	1,469	5,474	9,614

Следовательно, в чистой воде при 25 °С

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В водных растворах электролитов молярные концентрации ионов H^+ и OH^- не обязательно равны 10^{-7} моль/л (как в чистой воде), но их произведение при 25 °С всегда равно 10^{-14} .

Следовательно, если задано значение $[H^+]$, то легко определить и $[OH^-]$, и наоборот:

В кислых растворах преобладает концентрация ионов H^+ :

$$[H^+] > [OH^-], \text{ т.е. } [H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ и } [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В основных растворах преобладает концентрация ионов $[OH^-]$:

$$[OH^-] > [H^+], \text{ т.е. } [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ и } [H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для удобства вместо значений $[H^+]$ используют водородный показатель рН. **Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации ионов водорода:**

$$pH = -\lg[H^+]$$

По аналогии используют **гидроксильный показатель (рОН):**

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Поскольку $K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = \text{const}$ при $T = \text{const}$, то $pH + pOH = -\lg K_B = f(T)$.

При 25 °С

$$pH + pOH = 14, \text{ или } pH = 14 - pOH.$$

Величина рН используется как мера кислотности, нейтральности или основности водных растворов:

в кислой среде $pH < 7$,

в нейтральной среде $pH = 7$,

в основной среде $pH > 7$.

Значение рН может быть больше 14 или отрицательным (очень кислая среда).

Существуют различные методы определения концентрации ионов водорода (и, соответственно, гидроксид-ионов). Один из простейших методов основан на использовании кислотно-основных индикаторов. В качестве таких индикаторов служат органические кислоты и основания, которые резко изменяют свою окраску в определенном узком интервале рН. Обычно стараются подобрать индикатор с узким интервалом перехода (не более двух единиц рН). В табл.6.3 показаны интервалы перехода окраски важнейших кислотно-основных индикаторов.

Часто используют смеси индикаторов - *универсальные индикаторы*, которые способны многократно изменять окраску: определенному интервалу рН (иногда узкому, до 0,2 единиц) отвечает характерная окраска, присущая одному из индикаторов смеси. Наиболее точным методом определения рН является *потенциометрический*, основанный на измерении зависимости потенциала электрода от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.

Таблица 6.3.

Окраска важнейших кислотно-основных индикаторов в различных средах

Индикатор	Цвет индикатора в различных растворах		
	кислый р-р	нейтральный р-р	основный р-р
Метиловый оранжевый	красный $pH < 3,1$	оранжевый $3,1 < pH < 4,4$	желтый $pH > 4,4$
Лакмус	красный $pH < 5$	фиолетовый $5 < pH < 8$	синий $pH > 8$

Фенолфталеин	бесцветный $\text{pH} < 5$	бледно-малиновый $8,0 < \text{pH} < 9,8$	малиновый $\text{pH} > 9,8$
--------------	-------------------------------	---	--------------------------------

18. Фазовое равновесие в насыщенном растворе малорастворимого электролита

Рассмотрим равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимого вещества ионного строения МА (соль или малорастворимый гидроксид). Очевидно, при малой концентрации растворенного вещества все оно будет нацело диссоциировано на ионы (рис.7).

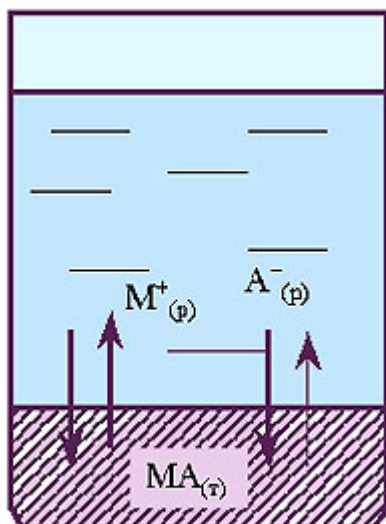


Рис.7. Фазовое равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита МА.

В этом случае в растворе над осадком МА(т) будут присутствовать гидратированные катионы и анионы растворенного вещества $\text{M}^+(\text{p})$ и $\text{A}^-(\text{p})$, а фазовое равновесие будет отвечать уравнению:



Константу этого гетерогенного равновесия записывают в виде

$$K_c = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = f(T)$$

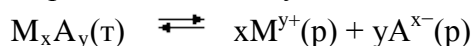
Здесь концентрация $[\text{MA}]$ есть величина постоянная: для конденсированной фазы (в данном случае - для осадка твердого вещества) она определяется плотностью вещества МА и молярной массой $M_{\text{МА}}$:

$$[\text{MA}] = \frac{\rho_{\text{МА}}}{M_{\text{МА}}}$$

Объединяя $[\text{MA}]$ и K_c , получаем новую константу фазового равновесия – произведение растворимости (ПР):

$$\text{ПР}(\text{МА}) = K_c [\text{MA}] = [\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-] = f(T)$$

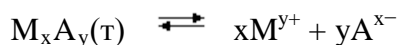
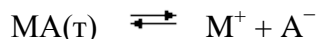
Если малорастворимое вещество – электролит имеет более сложный химический состав, то равновесие между насыщенным раствором и осадком выражается следующим образом:



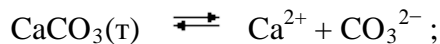
Состояние этого равновесия по закону действующих масс также количественно характеризуется произведением растворимости:

$$\text{ПР}(\text{M}_x\text{A}_y) = [\text{M}^{y+}]^x \cdot [\text{A}^{x-}]^y = \text{const} = f(T),$$

Для упрощения записи уравнений индекс (р), отвечающий состоянию гидратированных ионов в растворе, часто опускают. В то же время индекс (т), обозначающий в рассматриваемых уравнениях фазового равновесия твердую фазу (осадок), игнорировать нельзя:



Произведение растворимости применимо к веществам с очень низкой растворимостью – таким как карбонат кальция, хлорид серебра, гидроксид магния и т.п. Например, в случае насыщенного при 25 °С раствора карбоната кальция:



$$PR(CaCO_3) = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-9}$$

Здесь растворимость (без учета ее увеличения за счет протолиза карбонат-ионов) составляет около $6,63 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Массовая доля $CaCO_3$ в его насыщенном растворе – всего 0,00063%.

Равновесные молярные концентрации ионов M^{y+} и A^{x-} пропорциональны растворимости L (в моль/л) вещества M_xA_y :

$$[M^{y+}] = xL \text{ и } [A^{x-}] = yL.$$

Это позволяет сравнивать растворимость однотипных (с точки зрения диссоциации в растворе) веществ. Например, из значений ПР для CaF_2 ($4,0 \cdot 10^{-11}$) и BaF_2 ($1,7 \cdot 10^{-6}$) можно заключить, что фторид кальция менее растворим, чем фторид бария.

Указанные соотношения позволяют рассчитывать значения ПР по известной растворимости веществ и, наоборот, растворимость веществ (а следовательно, и равновесные концентрации ионов) по известным значениям ПР. Подробный ход таких расчетов рассмотрен далее.

Отметим, что значения растворимости веществ, рассчитанные из данных о ПР, являются оценочными, поскольку не учитывают протолиз ионов и другие возможные побочные реакции, которые всегда в той или иной мере повышают растворимость.

19. Условия осаждения и растворения

При проведении в растворе таких реакций, которые могут привести к выделению осадка, существует определенное требование к значению аналитических концентраций реагентов – условие выпадения осадка.

Образование осадка малорастворимого сильного электролита M_xA_y произойдет только тогда, когда после смешивания растворов реагентов в конечном объеме смеси будет соблюдаться соотношение

$$(c_M^{y+})^x \cdot (c_A^{x-})^y > PR(M_xA_y)$$

где в круглых скобках стоят выбранные (по условию проведения опыта) молярные концентрации катионов и анионов в конечном растворе (после смешивания растворов реагентов).

Если условие выпадения осадка не выполняется, т.е. $(c_M^{y+})^x \cdot (c_A^{x-})^y < PR(M_xA_y)$, то образование осадка происходить не будет.

Рассмотрим насыщенный раствор труднорастворимого сильного электролита, где содержится наряду с жидкой фазой и кристаллический осадок. Если удастся осуществить некоторые операции, в результате которых произведение концентраций ионов в растворе над осадком станет меньше произведения растворимости: $(c_M^{y+})^x \cdot (c_A^{x-})^y < PR(M_xA_y)$, то произойдет растворение осадка.

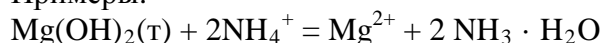
В качестве примера рассмотрим выпадение осадка малорастворимого гидроксида магния при смешивании раствора хлорида магния и гидроксида натрия. В том случае, когда произведение молярной концентрации катиона магния на концентрацию гидроксид-иона в квадрате станет больше, чем ПР гидроксида магния (равное $6,8 \cdot 10^{-12}$), осадок будет выпадать.

Наоборот, выпавший осадок $Mg(OH)_2$ начнет растворяться, если один из ионов, присутствующих в растворе над осадком, мы будем выводить из сферы реакции и связывать тем или иным способом (одновременно в раствор из осадка будет поступать второй ион, а ПР останется неизменным до тех пор, пока существует твердая фаза). Такое растворение обусловлено смещением фазового равновесия по принципу Ле Шателье.

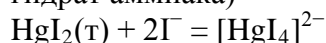
Если требуется растворить осадок, следует связывать ионы из насыщенного раствора путем перевода их

а) в слабую кислоту или слабое основание, б) в прочный комплекс в) в другой труднорастворимый осадок.

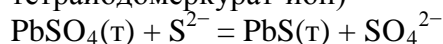
Примеры:



(осадок гидроксида магния растворяется, в результате получается слабое основание – гидрат аммиака)



(осадок иодида ртути растворяется, так как в растворе образуется прочный комплекс – тетраиодомеркурат-ион)

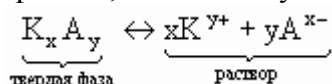


(осадок сульфата свинца растворяется, вместо него образуется другой осадок – сульфид свинца, который менее растворим, чем сульфат свинца).

Знание описанных выше закономерностей позволяет целенаправленно вести осаждение и растворение труднорастворимых сильных электролитов и успешно применять такие процессы в практических целях.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Применение закона действующих масс к гетерогенной системе – насыщенному раствору сильного малорастворимого электролита, находящегося в равновесии со своим осадком:



дает выражение константы равновесия:

$$K = [K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y,$$

которая в данном случае называется **произведением растворимости** (ПР).

$$ПР = [K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$$

Таким образом, **в насыщенном растворе сильного малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при данных ионах (при данной температуре), есть величина постоянная, называемая произведением растворимости.**

Величина ПР характеризует сравнительную растворимость однотипных (образующих при диссоциации одинаковое количество ионов) веществ. Чем больше ПР данного вещества, тем больше его растворимость. Например:

	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
ПР	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$

В данном случае наименее растворимым является гидроксид железа (II).

Условие образования осадка:

$$[K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y > ПР(K_x A_y).$$

Данное условие достигается введением одноименного иона в систему насыщенный раствор – осадок. Подобный раствор является **пересыщенным** относительно данного электролита, поэтому из него будет выпадать осадок.

Условие растворения осадка:

$$[K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y < ПР(K_x A_y).$$

Это условие достигают, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Раствор в данном случае - *ненасыщенный*. При введении в него кристаллов малорастворимого электролита они будут растворяться. Равновесные молярные концентрации ионов K^{y+} и A^{x-} пропорциональны растворимости S (моль/л) вещества K_xA_y :

$$[K^{y+}] = x \cdot S \text{ и } [A^{x-}] = y \cdot S$$

Отсюда

$$PR = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

$$S = \frac{1}{x} \cdot [K^{y+}] = \frac{1}{y} \cdot [A^{x-}] = \sqrt[x+y]{\frac{PR}{x^x \cdot y^y}}$$

Полученные выше соотношения позволяют рассчитывать значения PR по известной растворимости веществ (a , следовательно, и равновесные концентрации ионов) по известным значениям PR при $T = \text{const}$.

РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Необходимым условием протекания обменных реакций в растворах электролитов является удаление из раствора тех или иных ионов вследствие образования малодиссоциирующих (слабые электролиты и комплексные ионы) или малорастворимых веществ (осадки и газы).

Реакции обмена в растворах электролитов записывают в виде трех уравнений: молекулярного, полного ионно-молекулярного и сокращенного ионно-молекулярного. Для составления этих уравнений необходимо знать характер электролитической диссоциации участников реакции.

Малодиссоциирующие и малорастворимые вещества в ионно-молекулярных уравнениях записываются в молекулярном виде. Реакции, в которых слабые электролиты или малорастворимые вещества входят в состав только продуктов реакции, протекают, как правило, необратимо, т.е. до конца.

Примеры реакций, протекающих практически необратимо:

1. с образованием малодиссоциирующих соединений:

а) $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ - молекулярное уравнение,

$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$ - полное ионно-молекулярное уравнение,

$H^+ + OH^- = H_2O$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение,

б) $NaF + HCl = NaCl + HF$,

$F^- + H^+ = HF$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение,

в) $NH_4Cl + NaOH = NH_3 \cdot H_2O + NaCl$,

$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение,

Таким образом, сильные кислоты (основания) вытесняют слабые кислоты (основания) из растворов их солей.

2. с образованием малорастворимых веществ:

а) $NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl \downarrow$

$Cl^- + Ag^+ = AgCl \downarrow$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Реакции, в которых слабые электролиты или малорастворимые вещества входят в состав как продуктов, так и исходных веществ, протекают, как правило, не до конца, т.е. являются обратимыми. Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещено в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых частиц. Примеры обратимых реакций, равновесие которых смещено вправо:

1. $HF + NaOH \rightleftharpoons NaF + H_2O$

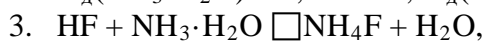
$HF + OH^- \rightleftharpoons F^- + H_2O$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Вода более слабый электролит, чем HF : $K_d(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16}$; $K_d(HF) = 6,6 \cdot 10^{-4}$, поэтому равновесие обратимого процесса смещено в сторону образования H_2O .

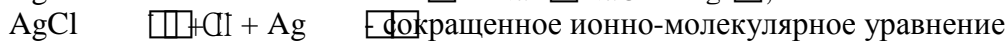
2. $NH_3 \cdot H_2O + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$,

$NH_3 \cdot H_2O + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение

$$K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,78 \cdot 10^{-5}; K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

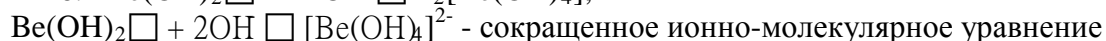
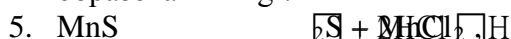


Реакции нейтрализации слабых кислот (оснований) сильными основаниями (кислотами) или слабых кислот слабыми основаниями не доходят до конца (т.е. точка эквивалентности находится, соответственно, в основной или кислой области значений pH).



$$P(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad P(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

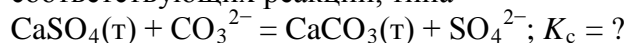
$P(\text{AgI})$ меньше $P(\text{AgCl})$, равновесие обратимого процесса смещено в сторону образования AgI .



20. Переосаждение

Известно, что предсказание направления переосаждения малорастворимых солей (например, при переводе сульфата кальция в менее растворимый карбонат кальция) простым сравнением значений произведения растворимости приводит к правильному результату только при одинаковом молярном соотношении катионов и анионов в переосаждаемых веществах. Если этот состав отличается, приходится рассчитывать растворимость веществ или концентрацию общего иона в их насыщенных растворах, а затем использовать условия осаждения и растворения осадков.

Однако такие рассуждения слишком сложны и порой малоубедительны. Поэтому для реакций переосаждения следует использовать расчет констант равновесия соответствующих реакций, типа

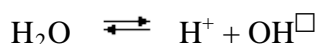


Для определения K_c для этого гетерогенного равновесия сначала следует записать выражение по закону действующих масс, а затем воспользоваться искусственным приемом - домножить и числитель, и знаменатель на одну и ту же величину, с таким расчетом, чтобы в итоге получились выражения произведения растворимости веществ, представляющих собой твердые фазы (а именно: сульфата кальция и карбоната кальция).

Процессы переосаждения имеют важное значение при проведении аналитических операций выделения и разделения катионов или анионов (химический анализ растворов) и при извлечении ценных компонентов (например солей редких металлов) из природного минерального сырья.

21. Кислоты и основания в теории Аррениуса

Представления о кислотах и основаниях существуют более трех столетий, но до сих пор нет единого определения этих понятий. Первым приближением к современным взглядам на кислоты и основания была теория Аррениуса, выдвинутая им в 1887 году, вытекающая из его теории электролитической диссоциации. Аррениус объяснял появление ионов в водном растворе (или расплаве) распадом растворенных веществ - электролитов. Этот процесс распада был назван электролитической диссоциацией. Аррениус из всех ионов выделил ионы H^+ и OH^- как продукты автодиссоциации воды:

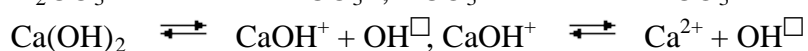
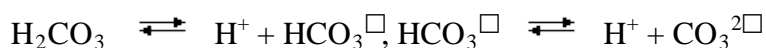


Затем он высказал утверждение, что все кислоты образуют в растворе катионы водорода (H^+), а все основания - гидроксид-ионы (OH^-):





Кислоты и основания, для которых степень распада на ионы (степень электролитической диссоциации) имеет значение, близкое к единице, были названы Аррениусом сильными (HNO_3 , NaOH), а все остальные - слабыми (HNO_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Слабые кислоты можно было сравнить по силе, используя закон действующих масс - по значениям констант кислотной диссоциации $K_{\text{ДК}}$, а слабые основания - по значениям констант основной диссоциации $K_{\text{ДО}}$. Чем выше значение $K_{\text{Д}}$, тем более сильным считался слабый электролит-кислота или слабый электролит-основание. Для многоосновных кислот (например, H_2CO_3 или H_3PO_4) и многокислотных оснований типа $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{La}(\text{OH})_3$ идет ступенчатая диссоциация - последовательный отрыв каждого катиона H^+ или аниона OH^- .

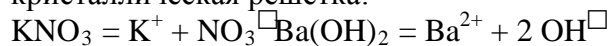


В этих случаях получался набор значений $K_{\text{Д}}$ (для кислот $K_{\text{ДК1}}$, $K_{\text{ДК2}}$..., для оснований - $K_{\text{ДО1}}$, $K_{\text{ДО2}}$...), и сравнение кислот либо оснований по силе становилось неопределенным. Сильные кислоты и основания из-за практического отсутствия состояния равновесия по закону действующих масс никак не характеризовались количественно, их сила просто считалась наибольшей.

Однако вскоре выяснилась качественная и количественная ограниченность взглядов Аррениуса на кислоты и основания, которая заключалась в следующем.

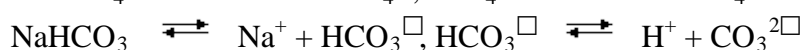
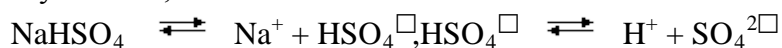
□ Во-первых, по идее Аррениуса, из обратимости реакций диссоциации как бы следовало, что чем больше вводить вещества в раствор, тем сильнее равновесие диссоциации сдвинется вправо (в соответствии с принципом Ле-Шателье), и тем в большей степени будет протекать данная реакция. Но экспериментальные данные показали обратное: *в разбавленном растворе степень диссоциации слабой кислоты или основания становилась больше, чем в концентрированном*. Отсюда можно было бы сделать ложный вывод, будто хорошо растворимые кислоты и основания - более сильные электролиты, чем плохо растворимые. Эксперименты показали, что растворимость и степень диссоциации никак между собой не связаны: и хорошо, и плохо растворимый электролит может оказаться и сильным, и слабым. Указанные экспериментальные факты были объяснены в 1888 году Оствальдом, который сформулировал закон разбавления, устанавливающий математическую зависимость между степенью диссоциации α и аналитической (по приготовлению) концентрацией вещества в растворе C , а именно: $K_{\text{Д}} = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = \text{Const} = f(T)$

□ Во-вторых, по идее Аррениуса, вода является лишь растворителем (средой) и химически не участвует в реакциях диссоциации кислот и оснований (см. приведенные выше уравнения диссоциации). Однако известно, что это не всегда так. Теория химической связи делит все вещества на ионные и ковалентные. Соли и щелочные гидроксиды, будучи в твердом состоянии ионными кристаллами, при растворении в воде естественно распадаются (диссоциируют) на те же ионы, из которых построена их кристаллическая решетка:



Все соли и щелочные гидроксиды - сильные электролиты. Кислоты по Аррениусу - это вещества, состоящие из полярных ковалентных молекул. После растворения их в воде протекает не простой распад на ионы, а химическая реакция между молекулами кислоты и воды. Участие воды в реакциях такого рода подтверждено экспериментально, однако отобразить это взаимодействие в рамках теории Аррениуса невозможно.

□ В-третьих, по идее Аррениуса, кислые соли должны диссоциировать в воде так же ступенчато, как многоосновные кислоты:



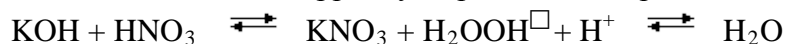
При этом они должны создавать в растворе кислотную среду, обусловленную избытком ионов H^+ . Однако экспериментальные данные показывают, что, например, в растворе $NaHSO_4$ среда кислотная, а в растворе $NaHCO_3$ - наоборот, щелочная, хотя избыточное содержание гидроксид-ионов OH^- в рамках теории Аррениуса объяснить невозможно.

□ В-четвертых, в рамки определений Аррениуса не укладывались реакции гидролиза солей, образованных слабыми кислотами или слабыми основаниями, например:

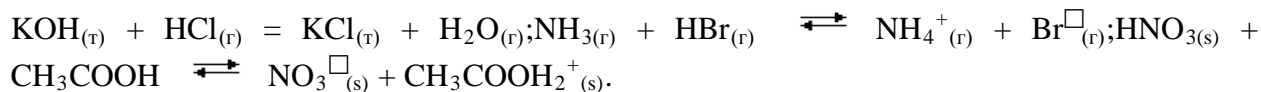


Несмотря на то, что подобные соли создают в растворе кислотную или щелочную среду, кислотами или основаниями по Аррениусу они не являются. Поскольку вода входит в уравнения гидролиза уже как полноценный реагент, такие реакции, согласно представлениям Аррениуса, считались особым видом обменных реакций в водном растворе, а состояние равновесия характеризовали константами гидролиза, вычисляемыми по сложным правилам, различным для солей разных типов.

□ В-пятых, по идее Аррениуса, реакции нейтрализации типа:



проходят только в водном растворе. Однако известно множество реакций, весьма схожих с реакциями нейтрализации, но протекающих либо в неводных растворителях, либо вообще не в растворе. Например*:



С точки зрения теории электролитической диссоциации эти реакции не могут получить объяснения, отражающего их сходство с реакциями нейтрализации в водном растворе.

Таковы основные недостатки определений Аррениуса для кислот и оснований.

22. Протонная теория кислот и оснований

Несовершенство и ограниченность теории электролитической диссоциации Аррениуса применительно к свойствам кислот и оснований в значительной степени устраняются при использовании протонной теории, разработанной Брэнстедом и Лаури, которая в настоящее время наиболее широко распространена.

Согласно протонной теории...

□ ... главную роль в определении понятий "кислота" и "основание" играет простейшая химическая частица H^+ - протон, или катион водорода.

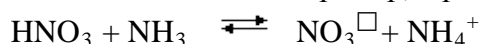
□ ..кислота - это водородсодержащая частица вещества (молекула или ион), способная быть *донором* протона, а основание - это частица вещества, способная быть *акцептором* протона.

□ ... кислоты и основания как вещества теряющие и приобретающие протоны называются протолитами.

□ ... передача протона от кислоты к основанию именуется протолизом, а химическая реакция между ними - протолитической реакцией:

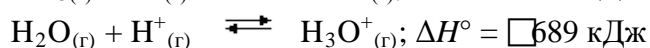


□ ... в протолитической реакции всегда две *сопряженные пары* "кислота" / "основание" - HA / A^- и HB^+ / B . Например, в реакции



сопряженными парами будут HNO_3 / NO_3^- и NH_4^+ / NH_3 .

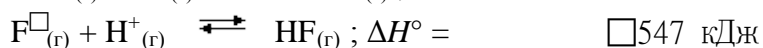
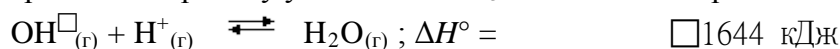
□ ..протонодонорная и протоноакцепторная способность веществ (их кислотность и основность) определяется сродством к протону, т.е. энтальпией реакции присоединения протона:



Здесь NH_3 - более сильный акцептор протона и более сильное основание, чем H_2O , а NH_4^+ , наоборот, более слабый донор протона и более слабая кислота, чем H_3O^+ . В ряду жидких веществ:

$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{HCN}, \text{H}_2\text{S}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HF}, \text{HClO}_4$

сродство к протону убывает от NH_3 к HClO_4 . Из термохимических уравнений

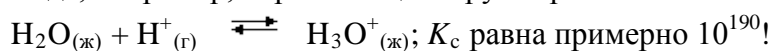


следует, что OH^- - более сильное основание, чем F^- , а H_2O - более слабая кислота, чем HF . В ряду газообразных анионов

$\text{S}^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NH}_2^-, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{CN}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{HS}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-, \text{ClO}_4^-$

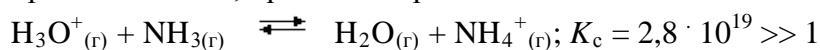
сродство к протону убывает от S^{2-} к ClO_4^- .

Протон имеет малые размеры (он примерно в 10000 раз меньше, чем любой другой катион); ему свойственны исключительно высокая подвижность и уникальная способность -внедряться в электронные оболочки других атомов, вследствие чего он никогда не появляется в химических реакциях как свободная частица. Вода, например, хорошо акцептирует протоны:

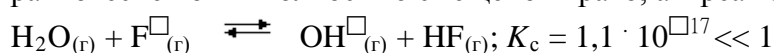


Вот почему описанный выше перенос протона от кислоты к основанию - это не точно установленный механизм протолитических реакций, а лишь полезный модельный способ отражения различного (но не равного нулю) сродства к протону двух оснований этой реакции (B и A^-) и различной способности двух кислот (HA и HB^+) к отдаче протона. Аналогичной моделью для окислительно-восстановительных реакций является перенос электрона от восстановителя к окислителю, отражающий лишь различное сродство к электрону окисленных форм двух сопряженных пар и различную способность двух восстановленных форм к отдаче электронов.

Конкуренция за обладание протоном делает кислотно-основную реакцию обратимой и приводит ее к состоянию протолитического равновесия с определенным значением константы равновесия K_c при $T = \text{Const}$. Из значений этих констант равновесия следует, что протолитическое равновесие всегда будет смещено в сторону более слабых протолитов. Так, при 25°C в реакции

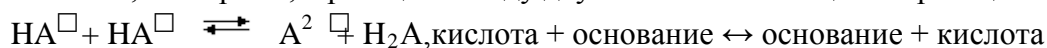


равновесие почти полностью смещено вправо, а в реакции



оно практически полностью смещено влево.

Иногда протонсодержащая частица HA^- (молекула или ион) может быть и основанием, и кислотой (т.е. она способна как отдавать, так и принимать протоны). Такие протолиты носят название амфолитов. Амфолит HA^- проявляет двойственные протолитические свойства, во-первых, в реакции между двумя своими частицами в реакции автопротолиза:



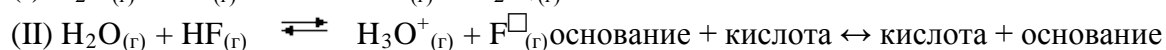
а во-вторых, в двух одновременно протекающих реакциях с другим амфолитом HB^- .



Примерами могут служить автопротолиз газообразной воды:



и взаимодействие двух амфолитов (H_2O и HF) между собой:

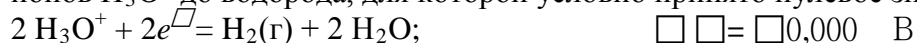


Итак, в протолитических реакциях все вещества, будь то реагенты или продукты, проявляют кислотные или основные свойства. Протонная теория рассматривает каждое

вещество в конкретной ситуации, исходя из выполняемой этим веществом химической функции (*донора* или *акцептора протонов*). Встречаются протолиты либо с *однозначной функцией* (кислоты, основания) либо с *двойственной функцией* (амфолиты).

23. Протонные растворители и их автопротолиз

Изучение протолитических свойств веществ и их классификация возможны только после выбора эталонов кислотной и основной функции, поскольку измерение абсолютных значений кислотности и основности веществ термодинамически невозможно. Точно так же невозможно измерить абсолютные значения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гиббса, восстановительного потенциала и многих других функций. Если же каждую из них для некоторого вещества-эталона принять за минимум, то путем сравнения можно установить относительную к этому эталону кислотность и основность других веществ. Аналогичным образом поступают при оценке окислительно-восстановительной способности веществ в водном растворе, где эталоном служит реакция восстановления ионов H_3O^+ до водорода, для которой условно принято нулевое значение потенциала:



Трудность обычно заключается в обоснованном выборе вещества-эталона. Реакции в газовой и твердой фазах обычно настолько многообразны и в то же время специфичны для различных веществ, что невозможно найти “общий знаменатель”, т.е. вещество, которое принимало бы участие в протолитических реакциях с широким набором других веществ и при одинаковых физических условиях.

Эта трудность в значительной мере снимается в химии растворов, где за эталон выбираются жидкие растворители. Число распространенных растворителей относительно невелико, и в каждом из них растворяется большое число веществ. Это делает возможным сравнение протолитических свойств растворяемых веществ в границах одной шкалы - кислотно-основных свойств данного растворителя. Растворители, которые являются протолитами по отношению ко многим растворенным веществам, называются протонными растворителями. К их числу относятся вода H_2O , аммиак NH_3 , фтороводород HF , уксусная кислота CH_3COOH и др. Напротив, такие растворители, как дисульфид углерода CS_2 , тетрахлорид углерода CCl_4 , бензол C_6H_6 и ацетонитрил CH_3CN , называют апротонными. Они не обладают кислотно-основными свойствами по отношению к большинству веществ, а служат для них лишь растворяющей средой.

Протонные растворители по их сродству к протону делятся на три категории.

\square Кислотные и основные растворители проявляют названную функцию по отношению к большинству растворенных в них протолитов, заставляя последние быть соответственно или только основаниями, или только кислотами. Поэтому в среде кислотных и основных растворителей весьма немного протолитов с *одноименной функцией* (кислотной и основной соответственно), а протолитов с *противоположной функцией* - численно много, причем их сила примерно одинакова (сглажена) вследствие высокой кислотности или основности самого растворителя. Такое сглаживание называют нивелирующим действием растворителя. Примерами кислотных растворителей являются вещества HClO_4 , HF , H_2SO_4 , HNO_3 и CH_3COOH , а примерами основных растворителей - вещества NH_3 , N_2H_4 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) и др. Указанных особенностей лишены амфотерные растворители, способные проявлять по отношению к одному большому набору протолитов кислотные свойства, а к другому большому набору протолитов - основные свойства. Это такие растворители, как вода, а также спирты, кетоны и некоторые другие органические вещества. Амфотерные растворители оказывают нивелирующее действие на относительно малое число протолитов, но зато обладают весьма сильным дифференцирующим действием, а именно: увеличивают различие в силе большого числа кислот и большого числа оснований. Это дает возможность изучать и сравнивать в среде амфотерных растворителей кислотно-основные свойства широкого круга веществ. Модельным (и самым распространенным) амфотерным растворителем является вода, почти

универсальный растворитель на Земле. В воде можно растворить большое число веществ, молекулы или ионы которых способны проявлять кислотные и (или) основные свойства. Дифференцирующее действие воды весьма велико для большого набора протолитов, а нивелирующее действие сказывается лишь на немногих.

Главное из свойств всех протонных растворителей - способность их молекул к автопротолизу. Поэтому каждый протонный растворитель HL является амфолитом по отношению к самому себе. Реакция автопротолиза отвечает уравнению:



При этом образуются так называемые

\square анион растворителя L^{\square} (основание сопряженной пары $\text{HL} / \text{L}^{\square}$) и

\square катион растворителя H_2L^+ (кислота сопряженной пары $\text{H}_2\text{L}^+ / \text{HL}$). Выражение для константы равновесия реакции автопротолиза HL $K_c = [\text{L}^{\square}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+] / [\text{HL}]^2 = \text{Const} = f(T)$ можно упростить, введя предположение, что степень протолиза очень мала и, следовательно, равновесная молярная концентрация непротолизированных молекул растворителя $[\text{HL}]$ практически равна исходной концентрации этого растворителя C_{HL} :

$[\text{HL}]$ приблизительно равно C_{HL}

Известно, что значение аналитической концентрации химически чистого вещества C_{HL} (т.е. отношение количества этого вещества к собственному объему) - для любого данного вещества есть величина постоянная. Например, для растворителя HL имеем выражение:

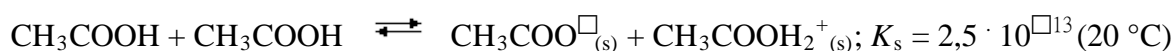
$$C_{\text{HL}} = n_{\text{HL}} : V_{\text{HL}} = (m_{\text{HL}} / M_{\text{HL}}) : (m_{\text{HL}} / \rho_{\text{HL}}) = \text{Const} = f(T),$$

где M_{HL} - молярная масса, а ρ_{HL} - плотность вещества HL.

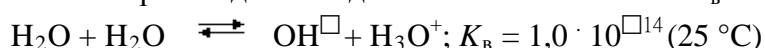
Объединяя в выражении для K_c постоянные K_c и $[\text{HL}]^2$ в одну константу $K_s \cdot [\text{HL}]^2$ и обозначая ее K_s , получим выражение:

$$K_s = [\text{L}^{\square}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+] = \text{Const} = f(T)$$

Величина K_s - ионное произведение растворителя. Значение K_s служит количественной характеристикой реакции автопротолиза данного растворителя. Например, для уксусной кислоты:



Ионное произведение воды обозначается иначе - K_b :



Весьма низкие значения K_s для CH_3COOH и H_2O указывают на то, что степень протекания реакций автопротолиза невелика, а следовательно, введенное выше приближение ($[\text{HL}]$ примерно равно C_{HL}) вполне справедливо.

Значения K_s для некоторых растворителей представлены в таблице 1. С большой степенью точности можно допустить, что значение K_s остается постоянным для каждого растворителя и в разбавленных ($C \leq 0,1\text{M}$) растворах, то есть пока остается почти неизменным значение $[\text{HL}]$.

Таблица 1

Значения K_s для некоторых растворителей

Уравнение автопротолиза	K_s	$t, \quad \square \text{C}$
$2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^{\square} + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	20
$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\square} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$8,0 \cdot 10^{-20}$	25
$2 \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^{\square} + \text{HCOOH}_2^+$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	20
$2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^{\square} + \text{H}_2\text{F}^+ (a)$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	25

$2 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{NO}_3^+ \text{ (б)}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	25
$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	0
	$1,008 \cdot 10^{-14}$	25
	$5,5 \cdot 10^{-14}$	50
$2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{SO}_4^+ \text{ (в)}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	10
$2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$	$3,0 \cdot 10^{-33}$	□50
	$1,0 \cdot 10^{-21}$	□33,4

Примечания

(а) Осложняется реакцией $\text{F}^- + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$

(б) Осложняется реакциями $\text{H}_2\text{NO}_3^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ и

$\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}(\text{NO}_3)_2^-$

(в) Осложняется реакцией $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}_2\text{O}_7^-$

По значению K_v можно рассчитать равновесную молярную концентрацию ионов H_3O^+ и OH^- в чистой воде при 25 °С:

$K_v = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14}$; $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л

Отсюда выводятся значения водородного показателя рН и гидроксильного показателя рОН:

$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 7$; $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 7$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Среда разбавленного водного раствора с $\text{pH} = 7$ называется нейтральной, с $\text{pH} < 7$ - кислотной, а с $\text{pH} > 7$ - щелочной.

Практически шкала рН водных растворов ограничена значениями 1 - 13 (для 0,1М растворов по H_3O^+ и OH^- соответственно).

24. Слабые кислоты и основания. Константа кислотности

Рассмотрим кислотно-основное поведение веществ в разбавленных растворах протонных растворителей HL. Пусть протолит НА является слабой кислотой по отношению к HL:

$\text{HA}_{(s)} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{A}_{(s)}^- + \text{H}_2\text{L}^+_{(s)}$

Выражение для константы равновесия этой реакции

$K_c = \{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+]\} / \{[\text{HA}] \cdot [\text{HL}]\} = \text{Const} = f(T)$

можно упростить, считая произведение $K_c \cdot [\text{HL}]$ постоянной величиной:

$K_c \cdot [\text{HL}] = K_k$ Отсюда:

$K_k = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+] / [\text{HA}] = \text{Const} = f(T)$

Величина K_k - это константа кислотности. Она является количественной характеристикой состояния протолитического равновесия обратимой реакции между кислотой НА и основанием HL. Чем больше значение K_k , тем более сильной кислотой считается протолит НА в данном растворителе HL. Например, в этанольных растворах HNO_3 и CH_3COOH значения K_k следующие:

$\text{HNO}_{3(s)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_3^-_{(s)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+_{(s)}; K_k = 2,7 \cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(s)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(s)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+_{(s)}; K_k = 4,8 \cdot 10^{-11} (25^\circ\text{C})$

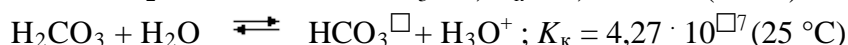
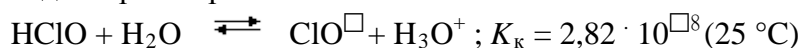
Значение константы кислотности для первой реакции больше, чем для второй. Следовательно, в среде этанола кислотные свойства HNO_3 значительно сильнее кислотных свойств CH_3COOH . Значения K_k для некоторых протолитических равновесий с участием неводных растворителей представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения K_K для равновесий типа $HA_{(s)} + HL \rightleftharpoons A_{(s)}^+ + H_2L_{(s)}^+$

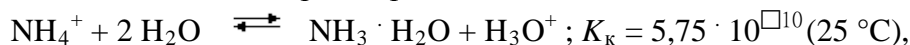
Кислота НА	Основание HL (растворитель)		
	NH_3 (жидкий)	C_2H_5OH (25 °C)	CH_3COOH (20 °C)
CH_3COOH	$7,8 \cdot 10^{-15}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
HBr	□	□	$4,0 \cdot 10^{-17}$
$HCOOH$	□	$7,1 \cdot 10^{-10}$	□
HCl	$1,3 \cdot 10^{-3}$	□	$2,8 \cdot 10^{-9}$
$HClO_4$	$5,4 \cdot 10^{-13}$	□	$1,3 \cdot 10^{-5}$
HNO_3	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
H_2S	$7,9 \cdot 10^{-4}$	□	□
H_2SO_4	□	□	$5,8 \cdot 10^{-8}$

Рассмотрим примеры протолитических равновесий для слабых кислот $HClO$ и H_2CO_3 в водном растворе:

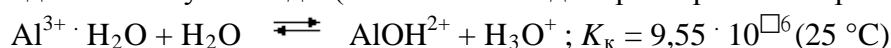


Из сравнения значений K_K следует, что в водном растворе кислота $HClO$ слабее кислоты H_2CO_3 .

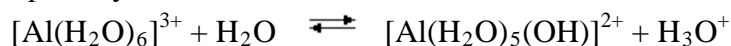
Кислотами в водном растворе являются: катион аммония



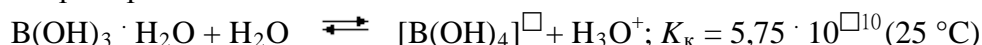
а также гидратированные катионы металлов, формулы которых изображаются условно с одной молекулой воды (она и является донором протона в протолитической реакции):



В действительности первая зона гидратации таких катионов, как Al^{3+} , содержит не одну, а несколько молекул воды, а катионы, гидратированные определенным числом молекул воды, в теории комплексных соединений называют аквакомплексами. Число таких связанных молекул воды (координационное число n КЧ для аквакомплекса) характерно и постоянно при комнатной температуре для каждого из катионов - например, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[U(H_2O)_8]^{4+}$ и т.д. Поэтому реальное уравнение протолитической реакции выглядит сложнее, хотя по существу не отличается от предыдущего:



Иногда молекула воды является источником кислотности и у нейтральных частиц, например:



Проявление кислотных свойств ионами NH_4^+ и $Al^{3+} \cdot H_2O$ возможно только после их введения в воду. На практике это осуществляется растворением в воде соответствующих солей - например, NH_4Cl и $Al_2(SO_4)_3$. Вначале протекает полная электролитическая диссоциация солей:



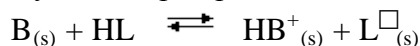
(катион аммония - протолит, хлорид-ион - непротолит)



Ион Al^{3+} гидратируется. Затем протолиты NH_4^+ и Al^{3+} вступают в кислотно-основную реакцию с водой (уравнения реакций даны выше).

В теории Аррениуса подобное взаимодействие солей с водой называлось гидролизом соли по катиону. Введение особого термина в протонную теорию не является обязательным, так как поведение катионных кислот (NH_4^+ , $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$) и нейтральных кислот (HClO , H_2CO_3) одинаково. Весь процесс изображается двумя уравнениями - электролитической диссоциации и протолиза катиона в функции кислоты.

Пусть теперь протолит В является слабым основанием по отношению к растворителю НЛ:



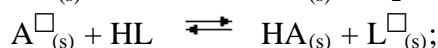
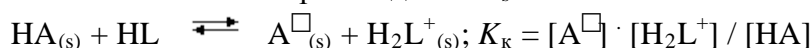
Выражение для константы равновесия этой реакции

$K_c = \{[\text{HB}^+] \cdot [\text{L}^-]\} / \{[\text{B}] \cdot [\text{HL}]\} = \text{Const} = f(T)$ упрощается в предположении, что произведение $K_c \cdot [\text{HL}]$ постоянно: $K_c \cdot [\text{HL}] = K_o$. Отсюда:

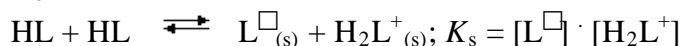
$$K_o = [\text{HB}^+] \cdot [\text{L}^-] / [\text{B}] = \text{Const} = f(T)$$

Величина K_o - это константа основности. Она является количественной характеристикой состояния протолитического равновесия в реакции между основанием В и кислотой НЛ. Чем больше значение K_o , тем более сильным основанием считается протолит В в данном растворителе НЛ.

Пусть протолиты НА и A^- - соответственно кислота и основание одной сопряженной пары НА / A^- , а значения констант кислотности и основности K_k и K_o характеризуют их протолитическое взаимодействие с одним и тем же растворителем НЛ с данным значением ионного произведения K_s :



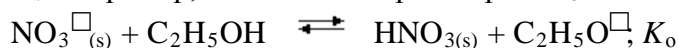
$$K_o = [\text{HA}] \cdot [\text{L}^-] / [\text{A}^-]$$



Тогда между величинами K_k , K_o и K_s существует зависимость:

$$K_k \cdot K_o = K_s = \text{Const} = f(T),$$

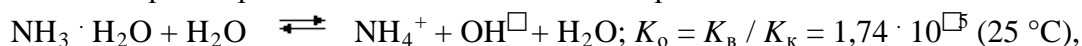
в чем легко убедиться подстановкой. Это выражение позволяет рассчитывать значение K_o для протолитического равновесия с участием A^- и НЛ, если известны значения K_k и K_s . Например, в этанольном растворе NO_3^- .



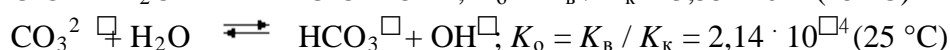
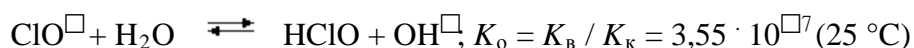
$$K_o = K_s / K_k = 8,0 \cdot 10^{-20} / 2,7 \cdot 10^{-4} = 3,0 \cdot 10^{-16} (25^\circ\text{C})$$

Поэтому нет необходимости приводить сводку значений K_o , аналогичную таблице 2 для K_k . Чем выше значение K_k , тем более слабым будет основание, сопряженное с данной кислотой (при условии, что растворитель один и тот же).

В водном растворе основаниями являются: гидрат аммиака

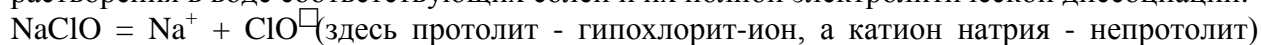


а также многие анионы:



Очевидно, что основание CO_3^{2-} по отношению к воде сильнее, чем основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ClO^- .

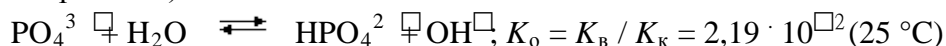
Основные свойства ионов ClO^- и CO_3^{2-} проявляются в водном растворе после растворения в воде соответствующих солей и их полной электролитической диссоциации:



Затем протолиты ClO^- и CO_3^{2-} вступают в кислотно-основные реакции с водой (уравнения даны выше).

Приведем примеры записи уравнений гидролиза солей, включающих катион-протолит или анион-протолит:

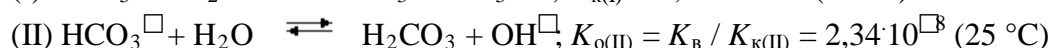
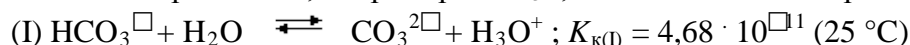
(1) $\text{FeSO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (здесь протолит - катион железа(II), а сульфат-ион - непротолит)
 $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+; K_k = 1,82 \cdot 10^{-7} (25^\circ\text{C})$
 (2) $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 3 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ (здесь протолит - ортофосфат-ион, а катион натрия - непротолит)



В теории Аррениуса подобное взаимодействие солей с водой называлось гидролизом соли по аниону. Введение особого термина в протонную теорию не является обязательным, так как поведение анионных оснований (ClO^- , CO_3^{2-}) и нейтральных оснований ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) одинаково. Весь процесс изображается двумя уравнениями - электролитической диссоциации и протолиза аниона в функции основания.

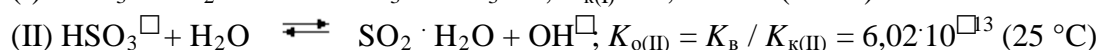
25. Амфолиты

Многие гидроанионы, например HCO_3^- , являются в водном растворе амфолитами:



Поскольку $K_{o(\text{II})} \gg K_{k(\text{I})}$, ион HCO_3^- в водном растворе проявляет в большей степени основные свойства по реакции (II), нежели кислотные свойства по реакции (I).

Для другого амфолита - гидросульфит-иона HSO_3^- :



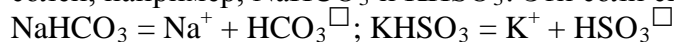
(Формула продукта реакции (II) здесь упрощена до $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В действительности образуется полигидрат $\text{SO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

Сравнение констант

$$K_{o(\text{II})} \ll K_{k(\text{I})}$$

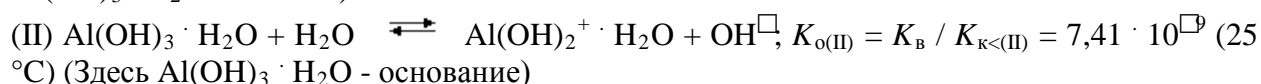
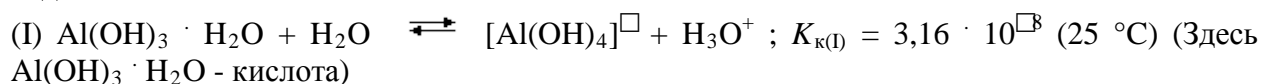
показывает, что анион HSO_3^- (в противоположность иону HCO_3^-) в большей степени проявляет кислотные свойства по реакции (I).

Введение гидроанионов в раствор осуществляется растворением в воде соответствующих солей, например, NaHCO_3 и KHSO_3 . Эти соли сначала необратимо диссоциируют:



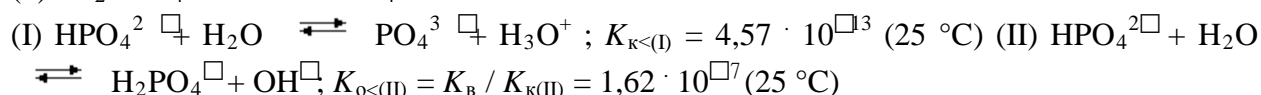
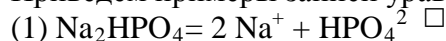
а затем протолиты HCO_3^- и HSO_3^- обратимо взаимодействуют с водой (уравнения даны выше).

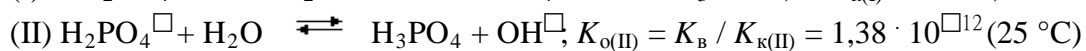
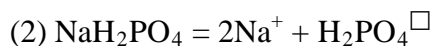
Амфолитами по отношению к воде являются также амфотерные гидроксиды, такие как $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и другие. В водном растворе они гидратируются - образуют гидроксоаквакомплексы типа $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$. Условно можно считать, что идет гидратация только одной молекулой воды, например: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем гидратированные частицы вступают одновременно в две реакции протолиза с водой:



Амфотерные гидроксиды малорастворимы в воде, концентрации их в растворе очень низки, поэтому экспериментально определяемые для них значения K_k не отличаются высокой надежностью и точностью. Однако следует иметь в виду, что в основе амфотерного поведения этих гидроксидов в водном растворе лежат именно протолитические реакции.

Приведем примеры записи уравнений гидролиза солей, включающих анион-амфолит:



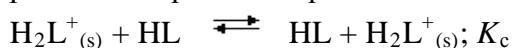


Таким образом, в растворе гидроортофосфата натрия среда щелочная, а в растворе дигидроортофосфата натрия - кислотная.

26. Сильные кислоты и основания. Шкала кислотности

В протолитических реакциях кислотность протолитов HA и основность сопряженных с ними протолитов A^- характеризуется значениями одной физико-химической величины - константы кислотности $K_{\text{к}}$. Следует еще раз подчеркнуть, что определяемая таким образом сила кислот и оснований в некотором растворителе HL - это относительная величина (измеренная по отношению к наименьшей для данного растворителя кислотности и основности его молекул HL).

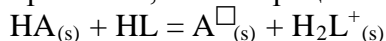
Если не учитывать влияния аниона растворяемого вещества, то наибольшей по силе кислотой в растворителе HL будет всегда его катион H_2L^+ , так как значение константы равновесия реакции протолитиза H_2L^+ наивысшее и равно единице:



$$K_{\text{с}} = [\text{HL}] \cdot [\text{H}_2\text{L}^+] / [\text{H}_2\text{L}^+] \cdot [\text{HL}] = 1$$

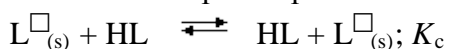
(Такие реакции называют "химической тавтологией").

Все кислоты, обладающие меньшим сродством к протону, чем ион H_2L^+ , не выдержат конкуренции с ним и окажутся нивелированными до уровня кислотности иона H_2L^+ . Поэтому они считаются такими же сильными кислотами, как и ион H_2L^+ . Протолитическое равновесие будет полностью сдвинуто вправо, в сторону продуктов протолитиза, и этот процесс станет необратимым:



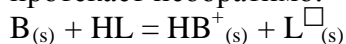
Следовательно, частицы HA не смогут существовать в данном растворителе, и после приготовления раствора все частицы HA превратятся в частицы A^- .

Если не учитывать влияния катионов растворенного вещества, то наибольшим по силе основанием в растворителе HL будет его анион L^- .

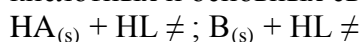


$$K_{\text{с}} = [\text{HL}] \cdot [\text{L}^-] / \{[\text{L}^-] \cdot [\text{HL}]\} = 1$$

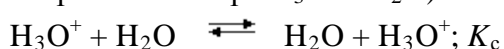
Все основания B , обладающие большим сродством к протону, чем ион L^- , будут нивелированы в данном растворителе до уровня основности иона L^- . Поэтому они считаются такими же сильными основаниями, как и ион L^- . Протолитическая реакция протекает необратимо:



Следовательно, частицы B не смогут существовать в данном растворителе и после приготовления раствора неминуемо превратятся в частицы HB^+ . Наоборот, вещества HA и B , обладающие соответственно большим и меньшим сродством к протону, чем HL , в растворе последнего окажутся нивелированными до уровня кислотности и основности частиц HL (наинизших в данном растворителе) и поэтому не будут проявлять в растворе кислотных и основных свойств:



Самой сильной кислотой в водном растворе является катион оксония H_3O^+ (в сопряженной паре $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$):



$$K_{\text{к}} = K_{\text{с}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{O}] = 55,51 \text{ моль/кг}$$

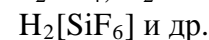
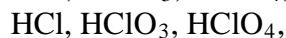
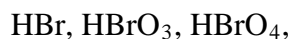
Здесь равновесная концентрация воды выражена не в виде молярности, понятие о которой неприменимо к концентрированным растворам, а иначе - моляльностью (моляльной концентрацией) воды, в моль/кг:

$$C_m = n(\text{H}_2\text{O}) / m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})\} = 1000 (\text{г}) / \{18,015 (\text{г/моль}) \cdot 1 (\text{кг})\} = 55,51$$

Моляльность, как это очевидно, не зависит от температуры.

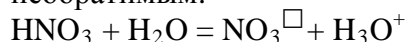
Приведенное значение K_k и будет верхним пределом кислотности в водном растворе.

Сильными кислотами в водном растворе являются также

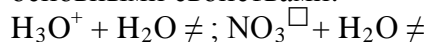


В действительности для некоторых из перечисленных ниже кислот значения K_k несколько меньше, чем для иона H_3O^+ , но в разбавленном водном растворе это различие несущественно и все кислоты, для которых $K_k \geq 1 \cdot 10^{-14}$, можно условно считать сильными.

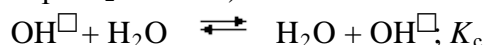
Так, тщательное изучение протолиза HNO_3 в воде дает значение $K_k = 26,9$ и в разбавленном водном растворе протолиз азотной кислоты считается практически необратимым:



Поэтому ни сам ион H_3O^+ , ни анионы сильных кислот в водном растворе не обладают основными свойствами:



Самым сильным основанием в водном растворе будет гидроксид-ион OH^- (в сопряженной паре $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$):



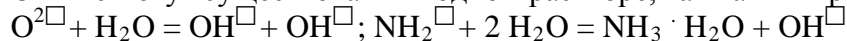
$$K_0 = K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] = 55,51,$$

откуда:

$$K_k = K_b / K_0 = 1,008 \cdot 10^{-14} / 55,51 = 1,816 \cdot 10^{-16}$$

Это значение K_k будет нижним пределом кислотности в водном растворе. Сильными основаниями будут также ионы CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- , O^{2-} , BaOH^+ , SrOH^+ , CaOH^+ и некоторые другие.

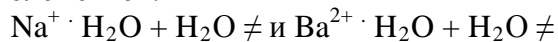
Они не могут существовать в водном растворе, так как их протолиз необратим:



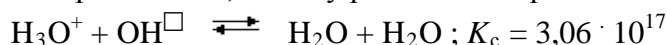
Другими словами, ионные кристаллы Na_2O и NaNH_2 полностью гидролизуются водой. Поэтому ни сам ион OH^- , ни продукты гидролиза других сильных оснований не обладают в водном растворе кислотными свойствами:



Не проявляют кислотных свойств также катионы щелочных и щелочноземельных элементов:



Теперь понятно, почему реакция нейтрализации



протекает в водном растворе практически полностью.

Все, что было сказано выше (в главах 24-26), суммируется в таблице 3, которую называют шкалой кислотности для данного растворителя HL при $T = \text{Const}$.

Таблица 3

Шкала кислотности для растворителя HL ($T = \text{Const}$)

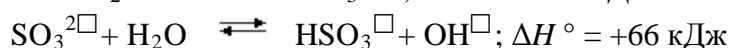
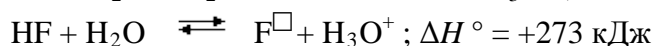
Константа кислотности, K_k	Сопряженная пара		Константа основности, K_0
	Кислота	Основание	

Самая кислота	сильная	H_2L^+	HL	Самое основание	слабое
↑		HA	A^\square	↓	
Снизу	вверх	HB	B^\square	Сверху	вниз
↑		↓	
увеличение		HY	Y^\square	увеличение	
↑		HZ	Z^\square	↓	
кислотности				основности	
↑				↓	
Самая кислота	слабая	HL	L^\square	Самое основание	сильное

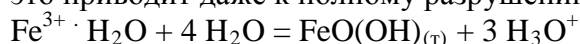
27. Смещение протолитических равновесий

Смещение протолитического равновесия, как любого другого химического равновесия, подчиняется принципу Ле-Шателье.

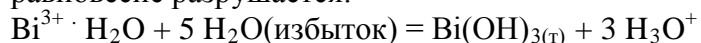
□ Влияние температуры определяется эндотермичностью реакций протолиза:



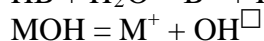
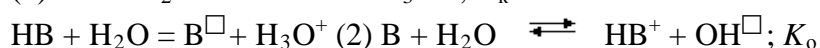
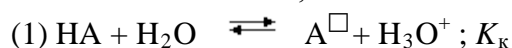
При охлаждении раствора протолитические равновесия сдвигаются влево (в сторону реагентов), а при нагревании - вправо (в сторону продуктов). Последнее часто используется на практике для увеличения полноты протекания реакций протолиза. Иногда это приводит даже к полному разрушению равновесия:



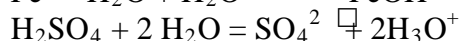
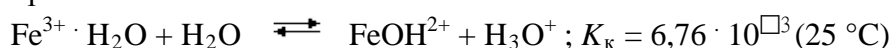
□ Влияние концентрации растворенного вещества определяется тем, что вода - полноправный реагент протолитических реакций. При разбавлении раствора (уменьшении концентрации вещества) степень протолиза увеличивается, при концентрировании раствора - уменьшается. Иногда в сильно разбавленных растворах протолитическое равновесие разрушается:



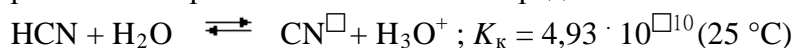
□ Влияние одноименного иона среды протолиза осуществляется введением избытка ионов H_3O^+ (при протолизе кислот) или OH^\square (при протолизе оснований). Это смещает протолитическое равновесие влево (избыток H_3O^+ создается прибавлением сильной кислоты HB, а избыток ионов OH^\square - прибавлением щелочи MOH):



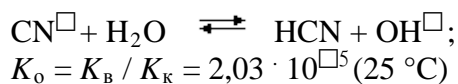
На практике этим пользуются для уменьшения степени протолиза, если он нежелателен. Например, вводя добавку серной кислоты в раствор соли железа(III), снижают степень протолиза катионов соли:



Добавление продукта протолиза (A^\square для кислот, HB^+ для оснований) требует осторожности, поскольку и A^\square , и HB^+ сами являются протолитами. Например, при малом избытке ионов CN^\square , вводимых в раствор циановодорода, преобладает смещение равновесия протолиза HCN влево и среда остается кислотной:



При большом избытке KCN начинает преобладать протолиз ионов CN^- , и среда становится щелочной:



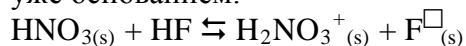
Конечно, количество молекул HCN в таком растворе возрастает. Однако этот раствор скорее следует называть раствором цианида калия с добавкой циановодорода, и поэтому придется считаться с изменением типа среды, которое в химической практике может оказаться нецелесообразным.

28. Роль протонной теории в химии и химической технологии

Изложенные в пунктах 22-27 качественный и количественный аспекты протонной теории кислот и оснований показывают, что по сравнению с идеей Аррениуса эта теория обладает большей универсальностью в описании кислотно-основного поведения веществ. Эта универсальность заключается в следующем.

□ Протонная теория рассматривает присущие веществам кислотные и основные свойства вне зависимости от их агрегатного состояния и применяемого растворителя. Взаимодействие может происходить в газовой, жидкой и твердой фазах между индивидуальными веществами и в растворах любого растворителя. □

□ В соответствии с определениями протонной теории вещества классифицируются как кислоты и основания только тогда, когда они проявляют указанные функции по отношению к партнеру в реакции протолиза. Вещество HNO_3 в водном растворе - это кислота, но не из-за того, что оно относится к типу кислотных гидроксидов, а потому, что при протолизе является донором протонов по отношению к воде. В другом растворителе, например, фтороводороде, это вещество будет уже основанием:



□ В уравнения протолитических реакций в растворах всегда входит формула протонного растворителя, который непосредственно участвует в таких реакциях. Более того, именно кислотно-основные свойства растворителя являются эталоном сравнения кислотности и основности растворенных веществ.

□ В рамки протонной теории укладываются все протолиты, которые можно растворить в данном растворителе, независимо от их природы и заряда их частиц (это могут быть молекулы ковалентных веществ или частицы, образующие ионные кристаллы). Их взаимодействие с растворителем изображается уравнениями единого вида и называется одинаково - протолитической реакцией.

□ Протонная теория значительно расширяет набор кислот и оснований в любом растворителе. В частности, в воде набор кислот и оснований не ограничивается нейтральными частицами (это хотя и распространенный, но все-таки лишь частный случай).

□ Сколичественной точки зрения все обратимые протолитические реакции в растворах характеризуются одной физической величиной - константой кислотности K_k , отражающей относительную кислотность (и основность) всех протолитов в данном растворителе.

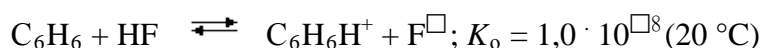
Итак, протонная теория кислот и оснований дала уникальную возможность качественного и количественного описания кислотно-основных равновесий во всех протонных растворителях. В этом отношении протонная теория Брэнстеда - Лаури находится на том же уровне обобщения описаний химического взаимодействия, что и электронная теория окислительно-восстановительных реакций. Протонная теория подготовила химическую науку к практическому использованию разных растворителей наравне с водой и направила усилия ученых в сторону разработки технологии синтеза соединений с применением неводных сред. Выводы и положения протонной теории кислот и оснований

становятся необходимыми современному инженеру-исследователю, разрабатывающему технологию различных процессов во всевозможных растворителях.

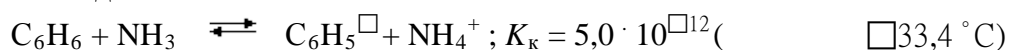
Применение неводных растворителей в современной лабораторно-заводской практике расширяется с каждым днем. Использование таких жидких растворителей, как *аммиак*, *фтороводород*, *уксусная кислота* и других идет уже в промышленном масштабе. В неводных средах можно успешно получать такие вещества, которые иным способом синтезировать невозможно. Это безводные сульфиды щелочных металлов, применяемые в технологии изготовления полупроводниковых материалов и светящихся составов, различные полупродукты множества органических синтезов, например, фтор- и хлорсульфоновая кислоты HSO_3F и HSO_3Cl , соединения титана(IV) и циркония(IV) типа $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, гидридные комплексы типа $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, гидроксид серебра AgOH и многие другие химические соединения. Неводные растворители позволяют, с одной стороны, дифференцировать по силе те кислоты и основания, у которых кислотность или основность нивелирована в водном растворе. Так, например, хлорная кислота HClO_4 и азотная кислота HNO_3 в водном растворе ведут себя как одинаково сильные кислоты, нацело подвергаясь протолизу, но в неводном растворителе - уксусной кислоте CH_3COOH , судя по значениям констант кислотности, азотная кислота становится в 30952 раза слабее хлорной.

С другой стороны, неводные растворители способны усилить протолитические способности разных веществ (по сравнению с водным раствором), и вызвать появление кислотно-основных свойств у тех веществ, которые в водной среде ведут себя как непротолиты. Так, анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в воде - весьма слабое основание с константой основности $3,8 \cdot 10^{-10}$ (при 25°C), но в муравьиной кислоте он становится очень сильным акцептором протонов ($K_o = 0,36$).

С помощью неводных растворителей - безводного фтороводорода HF и жидкого аммиака NH_3 удалось "расшатать" даже чрезвычайно устойчивую молекулу бензола C_6H_6 , который считается классическим примером вещества-непротолита. Во фтороводороде бензол становится основанием:



а в жидком аммиаке - кислотой:



В изучении химии неводных растворителей достигнуты немалые успехи, но она все еще таит в себе много неожиданного и ждет новых исследователей. Дальнейшие исследования в этом направлении несомненно сыграют большую роль в формировании единой физико-химической теории растворов кислот и оснований.

29. Сольволиз. Гидролиз.

Сольволиз - это обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем, приводящее к изменению концентрации катионов и анионов растворителя. Частный случай сольволиза, когда в роли растворителя выступает вода, называется **гидролизом**.

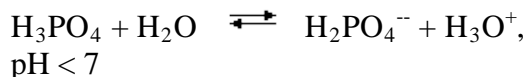
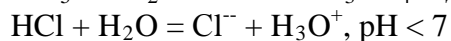
Обменную реакцию между водой и соединением называют гидролизом. Гидролизом соли называют реакцию поляризационного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, сопровождающуюся образованием малодиссоциирующих веществ и изменением pH среды.



Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $\text{КОН}^{(y-1)}$ и $\text{НА}^{(x-1)}$. Чем больше заряд и меньше радиус ионов соли, тем сильнее их поляризационное взаимодействие с водой, слабее диссоциация образующихся частиц $\text{КОН}^{(y-1)}$ и $\text{НА}^{(x-1)}$ и тем в большей степени происходит гидролиз.

Если гидролизу подвергается **бинарное соединение**, то он идет, как правило, необратимо, например:

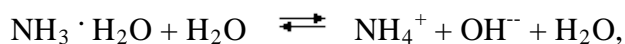
$\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ и далее - протолиз продуктов:



Итак, наблюдается рост концентрации катионов оксония H_3O^+ с одновременным уменьшением концентрации OH^- . Другой пример:



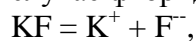
$\text{pH} > 7$



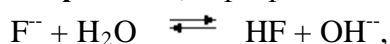
$\text{pH} > 7$

Здесь тоже налицо изменение концентрации катионов и анионов воды.

Гидролиз солей (соединений с ионной кристаллической решеткой) чаще всего идет обратимо и может быть рассмотрен схематически следующим образом: сначала при растворении солей в воде нацело идет **диссоциация** на катионы и анионы. Например, в случае фторида калия:



а затем - **гидратация** ионов. После этого тот из гидратированных ионов, который является **протолитом**, вступает в протолитическую реакцию с водой. Катион калия - **непротолит**, а фторид-ион ведет себя как **слабое основание**:

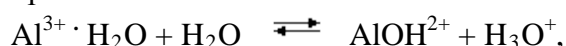


$\text{pH} > 7$

Равновесие в этом случае описывается **константой основности** K_O , которую можно рассчитать, зная **константу кислотности** соответствующей сопряженной пары HF/F^- по формуле:

$$K_O = K_B / K_K$$

Другой пример - гидролиз хлорида алюминия, который при диссоциации в водном растворе дает гидратированные катион алюминия и хлорид-ион. Хлорид-ион - **непротолит**, а гидратированный катион алюминия $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе проявляет свойства **слабой кислоты**:



$\text{pH} < 7$

Равновесие в такой системе описывается **константой кислотности** K_K сопряженной пары $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AlOH}^{2+}$.

Примечание. Для аквакатиона алюминия здесь дана упрощенная формула; в действительности гидратированный катион алюминия отвечает составу аквакомплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Среди распространенных анионов *не являются протолитами* Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , ClO_3^- , MnO_4^- и некоторые другие.

Среди гидратированных катионов металлов *не являются протолитами* Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Tl^+ и некоторые другие.

Если ион в растворе может проявлять свойства и кислоты и основания, то есть является **амфолитом**, преобладает тот процесс, для которого значение константы, описывающей состояние равновесия (K_K или K_O), выше.

Значения **констант кислотности** для наиболее распространенных сопряженных пар **Кислота/Основание** приведены обычно в справочных таблицах:

Константы кислотности K_K

(водный раствор, 25 °C)

Кислота/Основание	K_K
$\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AgOH}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AlOH}^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$

$\text{B(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$7,85 \cdot 10^{-7}$
$\text{B(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / [\text{B(OH)}_4]^-$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{Be}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{BeOH}^+$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CdOH}^+$	$2,40 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CoOH}^+$	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CrOH}^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CuOH}^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{FeOH}^+$	$1,82 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{FeOH}^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$
$\text{HBrO} / \text{BrO}^-$	$2,06 \cdot 10^{-9}$
$\text{HBrO}_3 / \text{BrO}_3^-$	$2,00 \cdot 10^{-1}$
HCN / CN^-	$4,93 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$	$4,27 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$6,46 \cdot 10^{-2}$
$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	$1,78 \cdot 10^{-4}$
$\text{HClO} / \text{ClO}^-$	$2,82 \cdot 10^{-8}$
$\text{HClO}_2 / \text{ClO}_2^-$	$1,07 \cdot 10^{-2}$
HF / F^-	$6,67 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{F}_2 / \text{HF}_2^-$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
$\text{HIO}_3 / \text{IO}_3^-$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
$\text{HN}_3 / \text{N}_3^-$	$1,90 \cdot 10^{-5}$
$\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$	$5,13 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^-$	$2,38 \cdot 10^{-12}$
$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	$4,57 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$\text{H(PH}_2\text{O}_2) / \text{PH}_2\text{O}_2^-$	$7,94 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_2(\text{PHO}_3) / \text{H(PHO}_3)^-$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$	$1,23 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$	$1,05 \cdot 10^{-7}$
$\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
$\text{HSe}^- / \text{Se}^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{Se} / \text{HSe}^-$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
$\text{HSeO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$	$4,79 \cdot 10^{-9}$
$\text{H}_2\text{SeO}_3 / \text{HSeO}_3^-$	$2,45 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 / \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$1,58 \cdot 10^{-10}$
$\text{HTe}^- / \text{Te}^{2-}$	$6,76 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{Te} / \text{HTe}^-$	$2,29 \cdot 10^{-3}$
$\text{Hg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HgOH}^+$	$2,63 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{MgOH}^+$	$3,80 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{MnOH}^+$	$2,57 \cdot 10^{-11}$
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,89 \cdot 10^{-9}$
$\text{NH}_3\text{OH}^+ / \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,35 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ni}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NiOH}^+$	$1,20 \cdot 10^{-11}$
$\text{Pb}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{PbOH}^+$	$7,08 \cdot 10^{-7}$
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HSO}_3^-$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{SnOH}^+$	$7,94 \cdot 10^{-3}$
$\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{ZnOH}^+$	$2,04 \cdot 10^{-8}$

Протолитическое равновесие при гидролизе солей может быть смещено вправо или влево при изменении **температуры, разбавлении** (или концентрировании) **раствора**, а также под действием избыточной **концентрации ионов**, одноименных с теми, которые получаются в качестве **среды протолиза**.

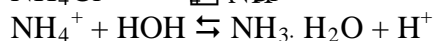
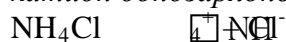
Поляризующее влияние на молекулы воды невелико у катионов s-элементов (исключение составляют Be^{2+} и Mg^{2+}), у анионов сильных кислот, например, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , т.е. соли, образованные анионом сильной кислоты и катионом сильного основания, гидролизу не подвергаются ($\text{pH} = 7$).

Возможны следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по аниону, по катиону, по катиону и аниону одновременно.

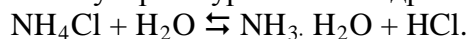
Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (ZnSO_4 , FeCl_2 , $\text{Co(NO}_3)_2$ и др.). При гидролизе создается кислая среда ($\text{pH} < 7$). Характер продуктов гидролиза зависит от природы катиона.

Например:

1. катион однозарядный.

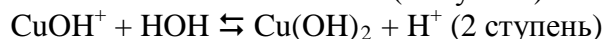


молекулярное уравнение гидролиза:

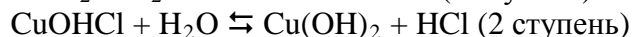


Продуктами гидролиза в данном случае являются слабое основание и сильная кислота. Процесс обратим, равновесие гидролиза сильно смещено влево ($K(\text{H}_2\text{O}) \ll K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$).

2. катион многозарядный. Гидролиз многозарядного катиона протекает ступенчато, в связи со ступенчатой диссоциацией многокислотных оснований. Например:



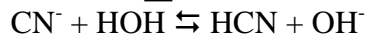
Молекулярные уравнения, соответственно, имеют вид:



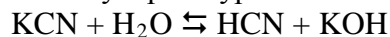
Вследствие накопления в смеси ионов H^+ гидролиз (при обычных условиях) протекает, главным образом, по первой ступени. Следовательно, продуктами гидролиза будут основная соль и сильная кислота.

Гидролиз по аниону. Он характерен для солей, образованных катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (NaF , K_2S , K_3PO_4 , CH_3COONa и др.). При гидролизе создается основная среда ($\text{pH} > 7$) Вид продуктов гидролиза зависит от величины заряда и природы аниона. Например:

1. анион однозарядный.

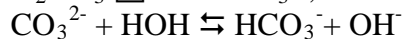
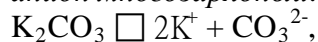


Молекулярное уравнение гидролиза:

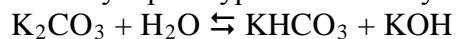


Продуктами гидролиза в данном случае являются слабая кислота и сильное основание.

2. анион многозарядный.

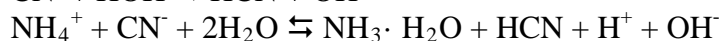
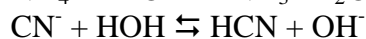
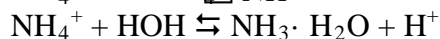


Молекулярное уравнение 1 ступени гидролиза:

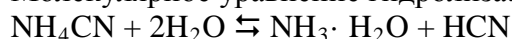


В связи с накоплением в реакционной системе ионов OH^- гидролизом по второй ступени можно пренебречь. *Продуктами гидролиза в этом случае будут кислая соль и сильное основание.*

Гидролиз по катиону и аниону. Этот случай имеет место для солей, образованных катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Причем, чаще всего независимо от величины заряда катиона и аниона, *продуктами гидролиза являются слабое основание и слабая кислота.* Характер среды определяется соотношением величины констант диссоциации образующихся кислот и оснований, т.е. их силой. Например:

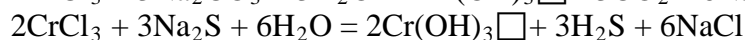
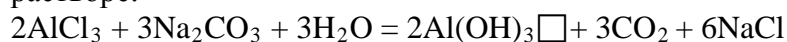


Молекулярное уравнение гидролиза:

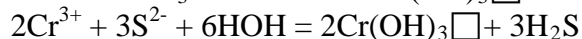
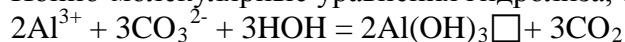


Гидролиз в данном случае протекает довольно интенсивно. Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы H_2O , что усиливает гидролиз и по катиону и по аниону. Реакция среды в данном случае слабоосновная (pH несколько больше 7) ($K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > K(\text{HCN})$).

Если кислота и основание, образующие соль, не только являются слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием газообразных продуктов, гидролиз таких солей в ряде случаев протекает *практически необратимо*. По этой причине сульфиды и карбонаты алюминия, хрома и др. нельзя получить в водном растворе:



Ионно-молекулярные уравнения гидролиза, соответственно:



Количественные характеристики гидролиза: степень и константа гидролиза.

Гидролиз солей это реакции между составными частями воды и солей, сопровождающиеся образованием малодиссоциированных соединений.

Для характеристики полноты протекания реакции используют понятие степень гидролиза (β) – отношение концентрации молекул, подвергшихся гидролизу ($c_{\text{гидр}}$) к исходной концентрации растворенной соли ($c_{\text{исх}}$):

$$\beta = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{исх}}}$$

Под *степенью гидролиза* подразумевается отношение части соли, подвергающейся гидролизу, к общей концентрации её ионов в растворе. Обозначается α (или $h_{\text{гидр}}$):

$$\alpha = (c_{\text{гидр}}/c_{\text{общ}}) \cdot 100 \%$$

где $c_{\text{гидр}}$ — число молей гидролизованной соли, $c_{\text{общ}}$ — общее число молей растворённой соли.

Степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, её образующие.

Степень гидролиза зависит от: 1) химической природы ионов, составляющих соль; 2) концентрации соли; 3) температуры. Степень гидролиза увеличивается с уменьшением константы диссоциации слабой кислоты или основания, уменьшением концентрации соли и повышением температуры. Степень гидролиза рассчитывается по формуле:

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{C(\text{MA})} = \frac{[\text{HA}]}{C(\text{MA})} \quad \text{или} \quad h = \frac{[\text{H}^+]}{C(\text{BX})} = \frac{[\text{BOH}]}{C(\text{BX})}$$

Гидролиз протекает в заметной степени только в разбавленных растворах, тогда $c_{H_2O} \approx const$ и, следовательно, $K \cdot c_{H_2O} \approx const$. Это произведение называется

$$K_z = \frac{K_W}{K_{основание}}$$

константой гидролиза (K_T): $c_{H^+} c_{OH^-} = K_W$ - ионное произведение воды

Из выражения следует, что уменьшение силы основания ведет к увеличению константы гидролиза, а следовательно, и степени гидролиза.

Степень гидролиза увеличивается с уменьшением силы основания и концентрации соли.

Повышение температуры сопровождается увеличением K_W , что также ведет к росту β .

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону).

$$K_z = \frac{K_W}{K_{кислота}}$$

где $K_{кислота}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по аниону и катиону).

Константа гидролиза в этом случае определяется константой диссоциации слабой кислоты и слабого основания:

$$K_z = \frac{K_W}{K_{кислота} K_{основание}}$$

Реакции гидролиза играют важную роль в природных и производственных процессах. В водоочистке для удаления грубодисперсных и коллоидных примесей используют осадки гидроксидов алюминия и железа, получаемые гидролизом сульфатов железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, или хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Для обеспечения полноты протекания гидролиза растворы подщелачивают. Важной стадией процесса пищеварения является гидролиз пищи в желудочно-кишечном тракте. Энергия в живых организмах запасается, в основном, в виде АТФ (аденозинтрифосфорная кислота) и выделяется при ее гидролизе.

30. Буферные растворы.

Очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением pH нельзя получить путем разбавления сильных кислот или оснований, т.к. незначительное количество CO_2 из воздуха, щелочей из стекла посуды или загрязнений в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию таких растворов. Однако, в лаборатории часто требуется иметь раствор с вполне определенным и постоянным значением pH . Такие растворы готовят смешиванием слабых кислот или слабых оснований с их солями.

Рассмотрим раствор, содержащий CH_3COOH и CH_3COONa . Из уравнения константы ионизации уксусной кислоты следует:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad [H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} K$$

При введении в раствор хорошо диссоциирующего CH_3COONa диссоциация кислоты подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH становится почти равной общей концентрации кислоты, а концентрация CH_3COO равна общей концентрации соли. Тогда предыдущее уравнение можно записать:

$$[H^+] = K \frac{[кислота]}{[соль]} \quad pH = pK + \lg \frac{C_{соли}}{C_{кислоты}}$$

Так как K – постоянная величина, то концентрация водородных ионов в таком растворе будет определяться отношением концентрации кислоты к концентрации соли. Разбавление этого раствора практически не изменит его pH .

Даже добавление некоторого количества сильной кислоты не повлияет заметно на pH такого раствора, т.к. введенные ионы H^+ свяжутся с анионом в недиссоциирующие молекулы слабой кислоты. Почти не изменится pH и при добавлении щелочи.

Растворы слабой кислоты и её соли (или слабого основания и его соли), концентрация водородных ионов в которых почти не меняется при введении в них сильной кислоты или сильного основания, называются буферными растворами. Они играют большую роль в регулировании жизненных процессов в организмах животных и растений, широко применяется в лабораторной практике.

Примерами буферных систем могут служить аммиачные растворы ($NH_4OH + NH_4Cl$) и ацетатные растворы ($CH_3COOH + CH_3COONa$) и др. + смеси солей разной кислотности: $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ (5,3–8) $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ и т.п. В этом случае кислый анион заменяет слабую кислоту. К примеру, pH последнего раствора можно рассчитать,

$$pH = pK_{\text{д.к.}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

используя формулу

в которой $C_{\text{соли}} = C_{Na_2CO_3}$ и $C_{\text{кислоты}} = C_{NaHCO_3}$

$$\lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}} = 0$$

Если взять одинаковые количества кислоты и соли, то $\lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}} = 0$ и тогда $pH = pK_{\text{д.к.}}$.

В рассматриваемом случае используется значение константы диссоциации H_2CO_3 по второй ступени, откуда $pH = p(4,8 \cdot 10^{-11}) = 10,32$.

Следовательно, карбонатный буферный раствор создает щелочную среду.

Величина pH	крови человека	= 7,45 – 7,35
	слезы	= 7,4
	желудочного сока	= 0,9

В сельском хозяйстве pH характеризует кислотность почв, засуху и морозоустойчивость растений и т.д.

pH природных вод является важным экологическим, гидрохимическим, гидрогеологическим показателем.

Величина pH используется для контроля и автоматического регулирования производства в гидрометаллургии, нефтяной, химической, бумажной, пищевой и др. областях промышленности.

Тема 8. Окислительно-восстановительные процессы

Первые представления о взаимосвязи химических и электрических явлений были известны в XVIII веке, так как было выполнено огромное количество физико-химических экспериментов с электрическим и грозовыми разрядами, с зарядами, находящимися в лейденских банках, но все они имели случайный характер из-за отсутствия постоянного мощного источника электрической энергии. Зарождение электрохимии связано с именами *Л. Гальвани* и *А. Вольта*. Занимаясь исследованием физиологических функций лягушки, *Гальвани* случайно создал электрохимическую цепь. Она состояла из двух различных металлов и препарированной лапки лягушки. Лапка одновременно являлась электролитом и индикатором электрического тока, но вывод был дан неправильный, т. е., согласно *Гальвани*, этот электрический ток, который возникал в цепи, имел животное происхождение, т. е. был связан с функциональными особенностями организма лягушки (теория «животного электричества»). Правильное толкование опытам *Гальвани* дал *А. Вольта*. Он создал первую батарею гальванических элементов – вольтов столб. Элементы батареи состояли из медных и цинковых дисков, а электролитом служил пропитанный соленой водой или кислотой губчатый материал. Именно такое соединение позволило получить электрический ток. Вскоре трудами великих ученых *А. Вольта*, *Дж. Даниэля*, *Б. С. Якоби*, *П. Р. Багратиона*, *Г. Плантэ* и др. появились удобные в работе мощные гальванические элементы и аккумуляторы. Затем *А. Вольта* разработал **ряд напряжений металлов**. Если два различных металла привести в соприкосновение, а затем разъединить, то при помощи физических средств, например, электроскопа, можно увидеть, что один металл приобрел положительный заряд, а другой – отрицательный. Этот ряд металлов, в котором каждый предшествующий металл заряжается положительно, но после контакта с любым последующим, т. е. ряд Вольта, оказался аналогичным ряду напряжений. Далее, в начале XIX века, был разработан электролиз, а *М. Фарадей* установил количественные законы электролиза. Большой вклад в развитие электрохимии внесли ученые: *С. А. Аррениус*, *В. Ф. Оствальд*, *Р. А. Колли*, *П. Дебай*, *В. Нернст*, *Г. Гельмгольц* и др. Сейчас электрохимия делится на теоретическую и прикладную. Благодаря использованию электрохимических методов, она связана с другими разделами физической химии, а также с аналитической химией и другими науками.

2. Электродные процессы

Электродные процессы – процессы, связанные с переносом зарядов через границу между электродом и раствором. Катодные процессы связаны с восстановлением молекул или ионов реагирующего вещества, анодные – с окислением реагирующего вещества и с растворением металла электрода.

Возможность протекания того или иного электродного процесса в общем случае определяется изменением ΔH и ΔS в ходе соответствующей химической реакции. Зная эти изменения, по уравнению Гельмгольца можно рассчитать минимальную величину напряжения, которое необходимо наложить на электроды для протекания данного электродного процесса. Например, на основании термодинамических данных для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ было установлено, что минимальное напряжение, необходимое для электрохимического разложения H_2O на H_2 и O_2 = 1,23 В. Однако при таком напряжении между Hg катодом и Pt анодом для получения всего 1 см³ H_2 потребовалось бы около 400 тыс. лет. Чтобы увеличить скорость электродных процессов, не изменяя природы электродов, необходимо наложить на электроды значительно большую разность потенциалов. Например, для прохождения в рассмотренной системе электрического тока плотностью 1 А/см² разность потенциалов между электродами должна составить 3,5 В. При этом только 35% электрической энергии затрачивается на реализацию электродного

процесса, остальные 65% расходятся на нагревание электролита. Однако коэффициент полезного действия электрической энергии можно резко увеличить, если Hg катод заменить на Pt. Приведенный пример показывает, что термодинамический подход к изучению электродного процесса недостаточен.

Значительно большее значение имеет исследование кинетики электродных процессов. С помощью меченых атомов можно показать, что электродные процессы всегда идут в двух направлениях. Например, при восстановлении Cu^{2+} на медном электроде одновременно с реакцией $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ идет, хотя и с меньшей скоростью, ионизация Cu. При отсутствии внешнего тока скорости прямого и обратного электродного процесса равны между собой и равны плотности тока обмена, которая характеризует собственную скорость электродного процесса. При пропускании внешнего тока скорости электродного процесса в прямом и обратном направлениях различаются на величину плотности тока i . В этих условиях потенциал электрода отличается от своего равновесного значения. Сдвиг потенциала электрода от его равновесного значения при электродном процессе – поляризация. Абсолютная величина поляризации – перенапряжение. Чем больше плотность тока обмена, тем меньше при заданном значении тока отклонение электрохимической системы от равновесия, и тем меньше перенапряжение. Таким образом, при заданном значении *тока* величина перенапряжения характеризует собственную скорость данного электродного процесса. Поэтому задача электрохимической кинетики заключается в том, чтобы связать уравнением величину перенапряжения с плотностью тока и с другими параметрами электрохимической системы. Зная эту закономерность, можно сознательно регулировать скорость исследуемых электродных процессов. Электродные процессы – гетерогенные, и поэтому состоят из ряда последовательных стадий. Суммарная скорость электродного процесса в этих условиях определяется скоростью самой медленной стадии. Это означает, что суммарная величина перенапряжения складывается из значений перенапряжений для различных стадий: самая медленная стадия при заданной *силе тока* даст самую большую составляющую перенапряжения, по сравнению с которой другими составляющими перенапряжения пренебрегают.

Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления элементов.

Окисление — это процесс отдачи электронов: $\text{Na}^3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{le}$. Восстановление — это процесс присоединения электронов: $\text{Cl}^0 + \text{le} \rightarrow \text{Cl}^-$.

Процессы окисления и восстановления протекают всегда одновременно, то есть восстановление одного вещества невозможно без одновременного окисления другого. Поэтому каждая реакция, сопровождающаяся переходом электронов, является единством двух противоположных процессов -окисления и восстановления.

Окислитель — атом или ион, который принимает электроны в процессе восстановления. При этом степень окисления окислителя понижается.

Восстановитель - атом или ион, который отдает электроны в процессе окисления. При этом степень окисления восстановителя повышается. **ВАЖНЕЙШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ И ИХ СВОЙСТВА**

Восстановителями могут быть атомы всех элементов, кроме инертных газов и фтора. Но сильными восстановителями являются металлы. Металлы имеют на внешнем уровне один, два или три электрона, которые легко отдают, проявляя при этом свойства восстановителя.

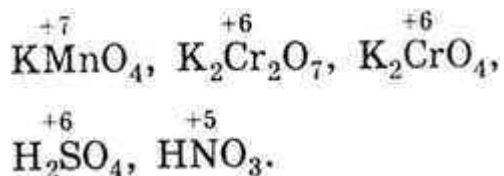
Все простые ионы с отрицательной степенью окисления являются восстановителями, так как на внешнем уровне они имеют 8 электронов и, следовательно, могут только отдавать электроны. Например, в соединении H_2S^{-2} сера со степенью окисления — 2 имеет на внешнем уровне 8 электронов: $\text{S}^{-2} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, поэтому в окислительно-восстановительных реакциях S^{-2} может только терять электроны, проявляя при этом свойства восстановителя.

К важнейшим восстановителям относятся: HCl , HBr , HI , H_2S , H_2Te , H_2Se , NH_3 , AsH_3 , PH_3 . Степень окисления элементов в этих соединениях — низшая, отрицательная, равная разности: 8 — номер группы.

Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов в периодах и группах периодической системы с увеличением порядкового номера элементов происходит следующим образом. В периодах слева направо с увеличением числа электронов на внешнем уровне восстановительные свойства элементов уменьшаются, а окислительные свойства увеличиваются. В группах сверху вниз с увеличением радиуса атома окислительные свойства элементов уменьшаются, а восстановительные свойства — увеличиваются. **ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ИХ СВОЙСТВА**

Атомы элементов, имеющие на внешнем уровне шесть, семь электронов, легко принимают недостающие до восьми электроны, проявляя свойства окислителей. Особенно сильными окислительными свойствами обладают галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 и кислород O_2 . Элементы в высшей степени окисления, равной номеру группы, могут быть только окислителями, могут только принимать электроны, восстанавливаясь при этом. Например, сера (элемент VI группы) в соединении H_2SO_4 находится в высшей степени окисления, равной +6. На внешнем уровне S^{+6} нет электронов: $\text{S}^{+6} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$, поэтому S^{+6} может только принимать электроны, выполняя роль окислителя в окислительно-восстановительных реакциях.

К важнейшим окислителям относятся:

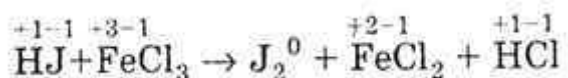


Степень окисления центрального атома в этих соединениях соответствует номеру группы.

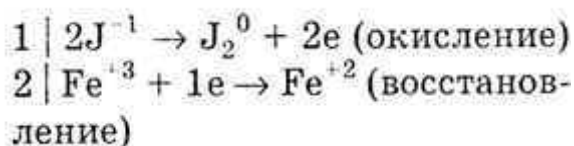
МЕТОД СОСТАВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Задача. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции между хлоридом железа (III) FeCl_3 и иодоводородом HI , зная, что в результате реакции выделяется иод.

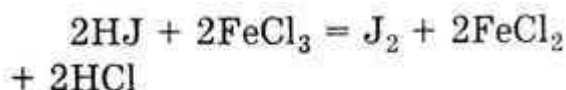
Решение. Окислительно-восстановительные реакции составляют методом электронного баланса. Пишут схему реакции и проставляют степени окисления всех элементов:



Видно, что степень окисления изменилась у двух элементов — железа и иода. Выражают происходящий процесс электронными уравнениями:

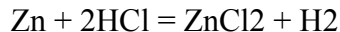


Слева от электронных уравнений проводят вертикальную черту, проставляют коэффициенты, соответствующие числу электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем. Затем расставляют их в схеме реакции. Уравнивают число атомов всех элементов в левой и правой частях уравнения реакции



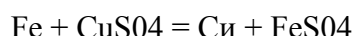
ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РЯДА НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

- а) Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность атомов этого металла. Как следует из ряда стандартных электродных потенциалов, металлический литий — самый сильный восстановитель в растворе, а золото - самый слабый.
- б) Чем выше алгебраическая величина потенциала, тем выше окислительная способность ионов этого металла. Ион Au^{3+} — самый сильный окислитель, а ион лития Li — самый слабый окислитель, и никогда не восстанавливается из раствора.
- в) Все металлы с отрицательными стандартными электродными потенциалами, т. е. расположенные в ряду до водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот (кроме HN03).



Медь не реагирует с соляной кислотой.

- г) Металл с меньшим значением стандартного потенциала вытесняет металл с большим значением стандартного потенциала из раствора его соли:



Электрохимический ряд напряжений металлов

(стандартные электродные потенциалы)

Металл	$E^0, \text{В}$
Li^+ / Li	-3,045
Rb^+ / Rb	-2,925
K^+ / K	-2,924
Cs^+ / Cs	-2,923
$\text{Ra}^{2+} / \text{Ra}$	-2,916
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	-2,905
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	-2,888
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,864
Na^+ / Na	-2,771
$\text{Ac}^{3+} / \text{Ac}$	-2,600
$\text{La}^{3+} / \text{La}$	2,522
Y^{3+} / Y	-2,372
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,370

Sc ³⁺ / Sc	-2,077
Be ²⁺ / Be	-1,847
Al ³⁺ / Al	-1,700
Ti ³⁺ / Ti	-1,208
Mn ²⁺ / Mn	-1,192
Cr ²⁺ / Cr	-0,852
Zn ²⁺ / Zn	-0,763
Ga ³⁺ / Ga	-0,560
Fe ²⁺ / Fe	-0,441
Cd ²⁺ / Cd	-0,404
In ³⁺ / In	-0,338
Co ²⁺ / Co	-0,277
Ni ²⁺ / Ni	-0,234
Sn ²⁺ / Sn	-0,141
Pb ²⁺ / Pb	-0,126
H ⁺ / H ₂	± 0,000
Sb ^{III} / Sb	+0,240
Re ^{III} / Re	+0,300
Bi ^{III} / Bi	+0,317
Cu ²⁺ / Cu	+0,338
Hg ₂ ²⁺ / Hg	+0,796
Ag ⁺ / Ag	+0,799
Rh ³⁺ / Rh	+0,800
Pd ²⁺ / Pd	+0,915
Pt ^{II} / Pt	+0,963
Au ⁺ / Au	+1,691

Ряд стандартных электродных потенциалов составлен в порядке увеличения алгебраического значения стандартных , электродных потенциалов металлов E^0 .

Стандартный электродный потенциал — это потенциал металла, определенный относительно стандартного (нормального) водородного электрода, при условии, что концентрация ионов водорода H^+ и ионов испытуемого металла Me^{n+} равны 1 моль-ион/л при стандартных условиях (298К, 101кПа). Ряд стандартных электродных потенциалов служит для сравнительной характеристики свойств атомов и ионов металлов в растворе.

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар

(E^0 ; водный раствор, 25 °С)

"к" -- кислотная среда; "н" -- нейтральная среда; "щ" -- щелочная среда; "Оф" -- окисленная форма; "Вф" -- восстановленная форма

Оф/Вф	E^0 □ , среда
Ag ⁺ / Ag	+0,80 к
[Ag(CN) ₂] [□] / Ag, CN [□]	-0,43 щ

$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,70 к
$\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}$	-1,49 н (рН=6)
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-} / \text{Al}$	-2,34 щ
$\text{At}_2 / \text{At}^{-}$	+0,20 к, щ
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	+1,50 к
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} / \text{Au}, \text{CN}^{-}$	-0,76 щ
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	-1,85 к
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Be}$	-2,52 щ
$\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$	+0,32 к
$\text{Bi}(\text{OH})_3 / \text{Bi}$	-0,38 щ
$\text{Br}_2 / \text{Br}^{-}$	+1,09 к, щ
$\text{BrO}^{-} / \text{Br}_2$	+0,43 щ
$\text{BrO}_3^{-} / \text{Br}_2$	+1,51 к
$\text{BrO}_3^{-} / \text{Br}_2$	+0,52 щ
$\text{CH}_3\text{CHO} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,19 к
$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,47 к
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	- 2,86 к
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	- 0,40 к
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$	+1,40 к, щ
$\text{ClO}^{-} / \text{Cl}_2$	+0,48 щ
$\text{ClO}^{-} / \text{Cl}_2$	+2,14 к
$\text{ClO}_3^{-} / \text{ClO}^{-}$	+0,48 щ
$\text{ClO}_3^{-} / \text{Cl}_2$	+0,48 щ
$\text{ClO}_3^{-} / \text{Cl}_2$	+1,47 к
$\text{ClO}_4^{-} / \text{ClO}_3^{-}$	+1,19 к
$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$	+1,38 к
$\text{CoO}(\text{OH}) / \text{Co}(\text{OH})_2$	+0,19 щ

$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	-0,41 κ
$\text{Cr}(\text{OH})_3 / \text{Cr}(\text{OH})_2$	-1,18 щ
$\text{CrO}_4^{2-} / [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	-0,17 щ
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	+1,33 κ
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0,34 κ
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$	+0,21 κ
$\text{Cu}^{2+}, \text{Br}^- / \text{CuBr}$	+0,66 κ
$\text{Cu}^{2+}, \text{CN}^- / [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	+1,11 щ
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^- / \text{CuCl}$	+0,55 κ
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^- / [\text{CuCl}_2]^-$	+0,49 κ
$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^- / \text{CuI}$	+0,86 κ
$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^- / [\text{CuI}_2]^-$	+0,69 κ
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Cu}, \text{NH}_3$	-0,12 щ
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}, \text{NH}_3$	-0,07 щ
$\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}$	+0,47 κ
$\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}$	-0,37 щ
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,44 κ
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0,77 κ
$\text{FeO}(\text{OH}) / \text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,67 щ
F_2 / F^-	+2,87 щ
F_2 / HF	+3,09 κ
H^+ / H_2	± 0,00 κ
H^+ / H_2	-0,42 н (pH=7)
$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$	-0,83 щ
$\text{H}_2, \text{Ca}^{2+} / \text{CaH}_2$	-2,16 κ
$\text{HBrO} / \text{Br}_2$	+1,57 κ
$\text{HClO} / \text{Cl}_2$	+1,63 κ

$\text{HO}_2^\square / \text{OH}^\square$	+0,88 щ
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	+1,76 к
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^\square$	+0,94 щ
$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$	-0,39 к
$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2(\text{PHO}_3)$	-0,28 к
$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{P}$	-0,38 к
$\text{HSO}_3^\square / \text{S}$	+0,48 к
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	+0,85 к
$\text{HgCl}_2 / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^\square$	+0,66 к
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}, \text{Cl}^\square$	+0,27 к
$[\text{HgI}_4]^{2-} / \text{Hg}, \text{I}^\square$	-0,04 к
$[\text{I}(\text{I})_2]^\square / \text{I}^\square$	+0,54 к, щ
$\text{I}_2 / \text{I}^\square$	+0,54 к, щ
$\text{IO}_3^\square / \text{I}^\square$	+1,08 к
$\text{IO}_3^\square / \text{I}^\square$	+0,25 щ
$\text{IO}_3^\square / \text{I}_2$	+1,19 к
$\text{IO}_3^\square / \text{I}_2$	+0,20 щ
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,37 к
$\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}$	-2,69 щ
$\text{MnO}(\text{OH}) / \text{Mn}(\text{OH})_2$	+0,17 щ
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$	+1,24 к
$\text{MnO}_4^\square / \text{MnO}_2$	+0,62 н (pH=8)
$\text{MnO}_4^\square / \text{MnO}_2$	+1,73 н (pH=6)
$\text{MnO}_4^\square / \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56 щ
$\text{MnO}_4^\square / \text{Mn}^{2+}$	+1,53 к
$\text{N}_2 / \text{NH}_4^+$	+0,27 к
$\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23 к

$\text{N}_2 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,74 щ
$\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1,12 щ
$\text{N}_2 / \text{NH}_3\text{OH}^+$	-1,87 к
$\text{N}_2 / \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3,04 щ
$\text{NO}_2^\square / \text{NO}$	+1,20 к
$\text{NO}_2^\square / \text{NO}$	-0,45 щ
$\text{NO}_2^\square / \text{N}_2\text{O}$	+0,16 щ
$\text{NO}_3^\square / \text{HNO}_2$	+0,93 к
$\text{NO}_3^\square / \text{NO}_2^\square$	+0,01 щ
$\text{NO}_3^\square / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,12 щ
$\text{NO}_3^\square / \text{NH}_4^+$	+0,88 к
$\text{NO}_3^\square / \text{NO}$	+0,96 к
$\text{NO}_3^\square / \text{NO}_2$	+0,77 к
Na^+ / Na	-2,71 к, щ
$\text{Na}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+$	+2,86 к
$\text{Na}_2\text{O}_2 / \text{OH}^\square, \text{Na}^+$	+1,20 щ
$\text{NaBiO}_3 / \text{Bi}(\text{OH})_3, \text{Na}^+$	+0,37 щ
$\text{NaBiO}_3 / \text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$	+1,81 к
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,23 к
$\text{NiO}(\text{OH}) / \text{Ni}^{2+}$	+2,25 к
$\text{NiO}(\text{OH}) / \text{Ni}(\text{OH})_2$	+0,78 щ
$\text{O}_2 / \text{HO}_2^\square$	-0,08 щ
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	+1,23 к
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$	+0,69 к
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$	-0,13 щ
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,13 к
$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	+1,46 к

$\text{PbO}_2 / [\text{Pb}(\text{OH})_3]^\perp$	+0,19 ш
$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4 / \text{Pb}^{2+}$	+2,16 к
$\text{S} / \text{H}_2\text{S}$	+0,14 к
$\text{S} / \text{S}^2 \perp$	-0,44 ш
SO_2 / S	+0,45 к
$\text{SO}_2 / \text{SO}_3\text{S}^2 \square$	+0,39 к
$\text{SO}_3^2 \nrightarrow \text{S}$	-0,66 ш
$\text{SO}_3^2 \nrightarrow \text{S}$	+0,58 к
$\text{SO}_3^2 \nrightarrow \text{SO}_3\text{S}^2 \square$	-0,59 ш
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,31 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{S}$	+0,35 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{S}$	-0,75 ш
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{S}^2 \square$	+0,15 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{S}^2 \perp$	-0,67 ш
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{SO}_2$	+0,16 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{SO}_2$	-1,50 ш
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{SO}_3^2 \perp$	-0,93 ш
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{SO}_3^2 \perp$	-0,10 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{SO}_3\text{S}^2 \square$	+0,28 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{Cu}^{2+} / \text{CuS}$	+0,42 к
$\text{SO}_4^2 \nrightarrow \text{Fe}^{3+} / \text{FeS}$	+0,33 к
$\text{S}_4\text{O}_6^2 \nrightarrow \text{SO}_3\text{S}^2 \square$	+0,02 н
$\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^2 \nrightarrow \text{SO}_4^2 \square$	+1,96 к
$\text{SO}_3\text{S}^2 \nrightarrow \text{S}$	+0,51 к
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,14 к
$[\text{SnCl}_3]^\perp / \text{Sn}, \text{Cl}^\perp$	-0,20 к
$[\text{SnCl}_6]^2 \nrightarrow [\text{SnCl}_3]^\perp$	+0,14 к

SnO_2 / Sn	-0,12 к
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^\square / \text{Sn}$	-0,90 щ
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} / [\text{Sn}(\text{OH})_3]^\square$	-0,96щ
$\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^+$	+1,28 к
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76 к
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}, \text{NH}_3$	-1,03щ
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Zn}$	-1,26 щ

Давайте рассмотрим примеры решения некоторых задач:

Задача. Будет ли цинк взаимодействовать с водными растворами: а) HCl ; б) NiSO_4 ; в) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$?

Решение. Из ряда стандартных электродных потенциалов находим значение потенциалов цинкового, водородного, никелевого и магниевого электродов:

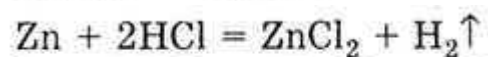
Стандартный электродный потенциал цинкового электрода меньше стандартных потенциалов водородного и никелевого электродов. Следовательно, цинк будет взаимодействовать с растворами соляной кислоты и сульфата никеля (II):

$$E^0(\text{Zn}) = -0,76\text{В}$$

$$E^0(\text{Mg}) = -2,36\text{В}$$

$$E^0(\text{H}_2) = \pm 0,00\text{В}$$

$$E^0(\text{Ni}) = -0,25\text{В}$$



Стандартный электродный потенциал цинкового электрода больше, чем магниевого, следовательно, цинк не будет реагировать с растворами солей магния.

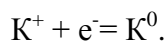
Электролиз — это окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах, если через раствор или расплав электролита пропускают постоянный электрический ток.

Задача. Напишите уравнение реакции электролиза расплава KBr .

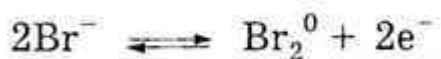
Решение. В расплаве бромид калия диссоциирует на ионы



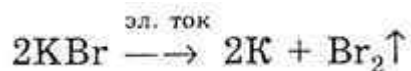
Образующиеся положительно заряженные ионы калия под действием электрического тока перемещаются к отрицательному электроду (катоде) и принимают от него электроны (восстанавливаются):



Отрицательно заряженные бромид-ионы под действием электрического тока перемещаются к положительному электроду — аноду — и отдают электроны (окисляются):



Суммарное уравнение реакции в молекулярном виде:



Электролизом расплавов солей получают щелочные и щелочноземельные металлы в промышленности.

Задача. Какие реакции будут протекать на электродах при электролизе водного раствора нитрата никеля (II) с инертными электродами?

Решение. Нитрат никеля (II) — сильный электролит и диссоциирует в растворе:



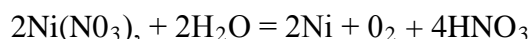
Вода, хотя и слабый электролит, диссоциирует $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Следовательно, в растворе имеется очень много ионов Ni^{2+} , NO_3^- и очень мало ионов H^+ и OH^- .

Под действием электрического тока ионы Ni^{2+} и H^+ двигаются к катоду (—), а NO_3^- и OH^- — к аноду (+). Так как стандартный электродный потенциал никелевого электрода равен $-0,25 \text{ В}$, то на катоде будут протекать параллельно два процесса: восстановление катионов никеля $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$ и катионов водорода $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. У анода скапливаются анионы NO_3^- и OH^- , но окислению легче подвергаются гидроксид-ионы: $4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

При протекании на одном из электродов нескольких параллельных процессов в суммарное уравнение пишут только тот, который протекает преимущественно. В данном случае не учитывается процесс восстановления катионов водорода, так как концентрация ионов H^+ в растворе чрезвычайно мала, а концентрация ионов Ni^{2+} велика, значение электродного потенциала не слишком низкое, чтобы оставаться в растворе. Поэтому основной процесс на катоде — $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$.

Суммарное уравнение реакции:

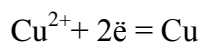


Задача. Имеется раствор смеси солей: сульфата натрия, сульфата марганца (II) и сульфата меди (II). Какие вещества и в какой последовательности выделяется при электролизе этого раствора?

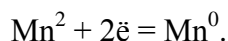
Решение. По ряду стандартных электродных потенциалов определяем:

$$E^0(\text{Na}) = -2,71 \text{ В}, E^0(\text{Mn}) = -1,18 \text{ В}, E^0(\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}.$$

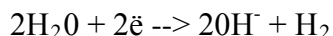
Легче всего на катоде восстанавливаются катионы металлов с наиболее положительным значением электродного потенциала, т. е. ионы меди (II):



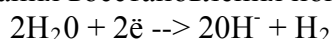
Вслед за медью будут восстанавливаться катионы марганца (II), образуя металлический марганец:



восстановления ионов Mn^{2+} электролизу будет подвергаться вода:

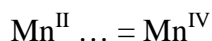
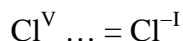
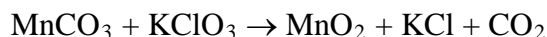


Катионы натрия невозможно восстановить в водном растворе. Поэтому после окончания восстановления ионов Mn^{2+} электролизу будет подвергаться вода:



В уравнениях окислительно-восстановительных реакций подбор коэффициентов проводят составлением **электронного баланса**. Метод подбора коэффициентов с помощью электронного баланса складывается из следующих этапов:

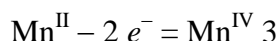
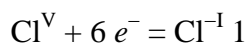
а) записывают формулы реагентов и продуктов, а затем находят элементы, которые повышают и понижают свои степени окисления, и выписывают их отдельно:



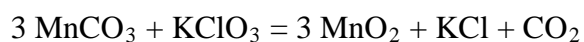
б) составляют уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая законы сохранения числа атомов и заряда в каждой полуреакции:



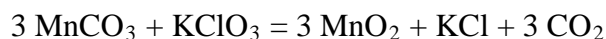
в) подбирают дополнительные множители для уравнения полуреакций так, чтобы закон сохранения заряда выполнялся для реакции в целом, для чего число принятых электронов в полуреакциях восстановления делают равным числу отданных электронов в полуреакции окисления:



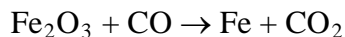
г) проставляют (по найденным множителям) стехиометрические коэффициенты в схему реакции (коэффициент 1 опускается):



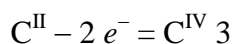
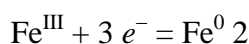
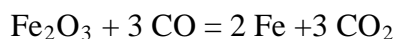
д) уравнивают числа атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления при протекании реакции (если таких элементов два, то достаточно уравнивать число атомов одного из них, а по второму провести проверку). Получают уравнение химической реакции:



Задача. Подберите коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции

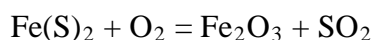


Решение

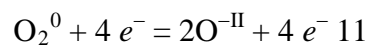
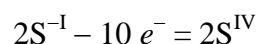
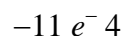
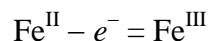
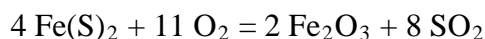


При одновременном окислении (или восстановлении) атомов двух элементов одного вещества расчет ведут на одну формульную единицу этого вещества.

Задача. Подберите коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции



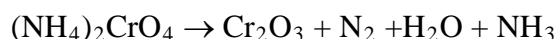
Решение



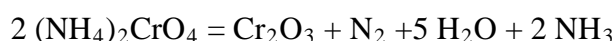
В примерах 3 и 4 функции окислителя и восстановителя разделены между разными веществами, Fe_2O_3 и O_2 – окислители, CO и $\text{Fe}(\text{S})_2$ – восстановители; такие реакции относят к *межмолекулярным* окислительно-восстановительным реакциям.

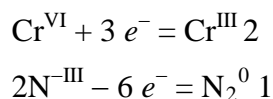
В случае внутримолекулярного окисления-восстановления, когда в одном и том же веществе атомы одного элемента окисляются, а атомы другого элемента восстанавливаются, расчет ведут на одну формульную единицу вещества.

Задача. Подберите коэффициенты в уравнении реакции окисления-восстановления



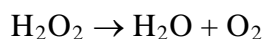
Решение



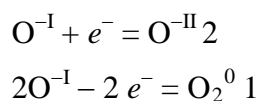
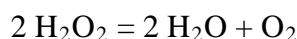


Для реакций дисмутации (диспропорционирования, самоокисления – самовосстановления), в которых атомы одного и того же элемента в реагенте окисляются и восстанавливаются, дополнительные множители проставляют вначале в правую часть уравнения, а затем находят коэффициент для реагента.

Задача. Подберите коэффициенты в уравнении реакции дисмутации

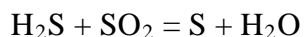


Решение

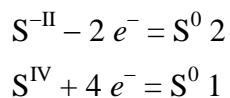
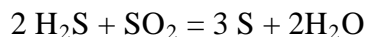


Для реакции конмутации (синпропорционирования), в которых атомы одного и того же элемента разных реагентов в результате их окисления и восстановления получают одинаковую степень окисления, дополнительные множители проставляют вначале в левую часть уравнения.

Задача. Подберите коэффициенты в уравнении реакции конмутации:

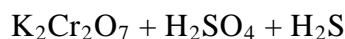


Решение



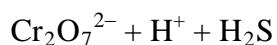
Для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе при участии ионов, используют метод электронно-ионного баланса. Метод подбора коэффициентов с помощью электронно-ионного баланса складывается из следующих этапов:

а) записывают формулы реагентов данной окислительно-восстановительной реакции

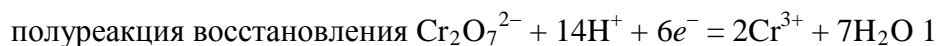


и устанавливают химическую функцию каждого из них (здесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель, H_2SO_4 – кислотная среда реакции, H_2S – восстановитель);

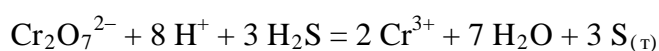
б) записывают (на следующей строчке) формулы реагентов в ионном виде, указывая только те ионы (для сильных электролитов), молекулы (для слабых электролитов и газов) и формульные единицы (для твердых веществ), которые примут участие в реакции в качестве окислителя ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), среды (H^+ – точнее, катиона оксония H_3O^+) и восстановителя (H_2S):



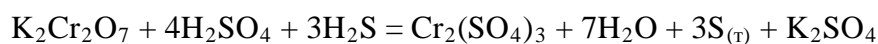
в) определяют восстановленную формулу окислителя и окисленную форму восстановителя, что должно быть известно или задано (так, здесь дихромат-ион переходит катионы хрома(III), а сероводород – в серу); эти данные записывают на следующих двух строчках, составляют электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления и подбирают дополнительные множители для уравнений полуреакций:



г) составляют, суммируя уравнения полуреакций, ионное уравнение данной реакции, т.е. дополняют запись (б):

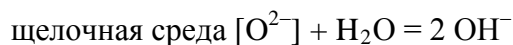
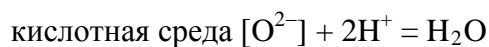


д) на основе ионного уравнения составляют молекулярное уравнение данной реакции, т.е. дополняют запись (а), причем формулы катионов и анионов, отсутствующие в ионном уравнении, группируют в формулы дополнительных продуктов (K_2SO_4):

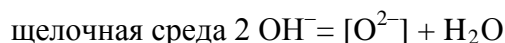


е) проводят проверку подобранных коэффициентов по числу атомов элементов в левой и правой частях уравнения (обычно достаточно только проверить число атомов кислорода).

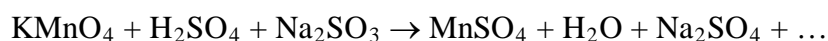
Окисленная и восстановленная формы окислителя и восстановителя часто отличаются по содержанию кислорода (сравните $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+}). Поэтому при составлении уравнений полуреакций методом электронно-ионного баланса в них включают пары $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ (для кислотной среды) и $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$ (для щелочной среды). Если при переходе от одной формы к другой исходная форма (обычно – окисленная) теряет свои оксид-ионы (ниже показаны в квадратных скобках), то последние, так как они не существуют в свободном виде, должны быть в кислотной среде соединены с катионами водорода, а в щелочной среде – с молекулами воды, что приводит к образованию молекул воды (в кислотной среде) и гидроксид-ионов (в щелочной среде):



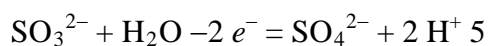
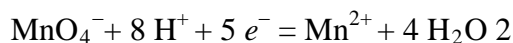
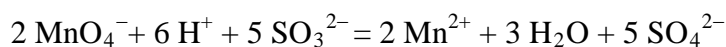
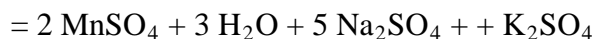
Недостаток оксид-ионов в исходной форме (чаще – в восстановленной) по сравнению с конечной формой компенсируется добавлением молекул воды (в кислотной среде) или гидроксид-ионов (в щелочной среде):



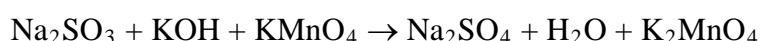
Задача. Подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



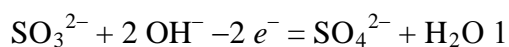
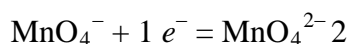
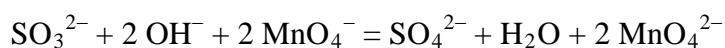
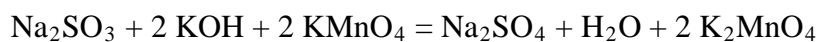
Решение



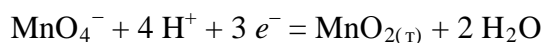
Задача. Подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



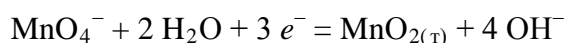
Решение



Если перманганат-ион используется в качестве окислителя в слабокислотной среде, то уравнение полуреакции восстановления:

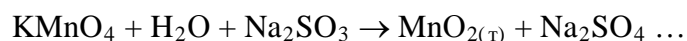


а если в слабощелочной среде, то

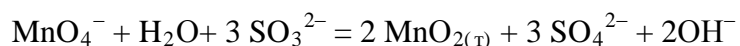
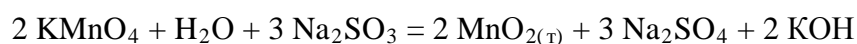


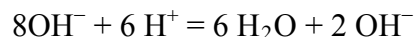
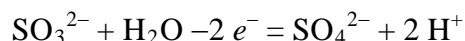
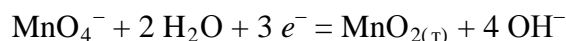
Часто слабокислую и слабощелочную среду условно называют нейтральной, при этом в уравнения полуреакций слева вводят только молекулы воды. В этом случае при составлении уравнения следует (после подбора дополнительных множителей) записать дополнительное уравнение, отражающее образование воды из ионов H^+ и OH^- .

Задача. Подберите коэффициенты в уравнении реакции, протекающей в нейтральной среде:



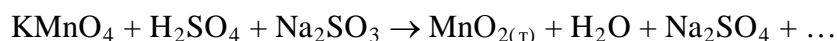
Решение



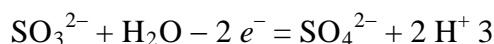
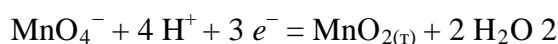
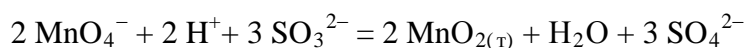


Таким образом, если реакцию из примера 10 проводят простым сливанием водных растворов перманганата калия и сульфита натрия, то она протекает в условно нейтральной (а в действительности, в слабощелочной) среде из-за образования гидроксида калия. Если же раствор перманганата калия немного подкислить, то реакция будет протекать в слабокислотной (условно нейтральной) среде.

Задача. Подберите коэффициенты в уравнении реакции, протекающей в слабокислотной среде:



Решение



Формы существования окислителей и восстановителей до и после реакции, т.е. их окисленные и восстановленные формы, называют окислительно-восстановительными парами. Так, из химической практики известно (и это требуется запомнить), что перманганат-ион в кислой среде образует катион марганца(II) (пара $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$), в слабощелочной среде – оксид марганца(IV) (пара $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ / \text{MnO}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_{2(\text{т})} + \text{OH}^-$). Состав окисленных и восстановленных форм определяется, следовательно, химическими свойствами данного элемента в различных степенях окисления, т.е. неодинаковой устойчивостью конкретных форм в различных средах водного раствора. Все использованные в настоящем разделе окислительно-восстановительные пары приведены в задачах 2.15 и 2.16.

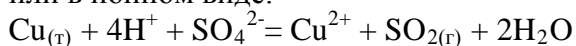
Критерий полноты ОВР (или критерий химической необратимости ОВР)

Степень полноты протекающей в прямом направлении реакции при $\Delta\varphi^0 > 0$ зависит от величины $\Delta\varphi^0$. Чтобы реакция протекала практически нацело или "до конца", т.е. до исчерпания по меньшей мере одной из исходных частиц (ионов, молекул), или, иначе говоря, чтобы она была химически необратимой, нужно, чтобы разность стандартных потенциалов была достаточно велика. Заметим, что любая реакция, независимо от ее химической обратимости, всегда термодинамически необратима, если она протекает в пробирке или ином химическом реакторе, т.е. вне обратимого гальванического элемента или иного специального устройства). Авторы ряда пособий критерием полноты ОВР считают условие $\Delta\varphi^0 > 0,1 \text{ В}$. Для многих реакций это условие правильно, однако полнота ОВР (точнее – степень протекания реакции) при заданном значении $\Delta\varphi^0$ зависит от стехиометрических коэффициентов в ее ионном уравнении, а также от начальных концентраций реагентов. Расчеты с применением уравнения Нернста, позволяющего

найти константу равновесия ОВР, и закона действующих масс показывают, что реакции заведомо химически необратимы при $\Delta\phi^0 > 0,4$. В этом случае реакция всегда, т.е. при любых начальных условиях (о стандартных условиях теперь речь, разумеется, не идет), проходит в прямом направлении до конца. Совершенно аналогичным образом, если $\Delta\phi^0 < -0,4$ В, реакция всегда протекает до конца, но в обратном направлении. Изменять направление и полноту протекания таких реакций, т.е. управлять ими, при всем желании невозможно, в отличие от химически обратимых реакций, для которых $-0,4 \text{ В} < \Delta\phi^0 < 0,4 \text{ В}$ или $0,4 \text{ В} < \Delta\phi^0 < 0$. В первом случае в стандартных условиях реакция всегда протекает в прямом направлении. Это означает, что в отсутствие продуктов реакции в начальный момент времени реакция тем более (т.е. тоже всегда) будет протекать в прямом направлении, но не до конца. Более полному протеканию реакции способствуют **избыток** одного или нескольких реагентов и **вывод из сферы реакции** тем или иным способом ее продуктов. Часто удается добиться достаточно полного протекания таких реакций несмотря на их химическую обратимость. С другой стороны, обычно можно также создать условия, при которых такая реакция будет протекать в обратном направлении. Для этого надо создать высокие концентрации "реагентов" (до сих пор мы считали их **продуктами** реакции), начинать реакцию в отсутствии ее "продуктов" (т.е. **реагентов**, при прямом течении реакции) и стараться поддерживать по возможности низкую их концентрацию в ходе реакции. Таким же образом в общем виде можно рассмотреть и химически обратимые ОВР с $\Delta\phi^0 < 0$. Вместо этого обсудим возможности управления конкретной химической реакцией



или в ионном виде:



с $\Delta\phi^0 = -0,179 \text{ В}$.

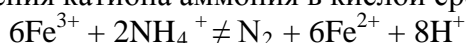
В стандартных условиях, когда концентрации ионов H^+ , SO_4^{2-} , Cu^{2+} в водном растворе равны 1 моль/л, а давление SO_2 составляет 1 атм, эта реакция протекает в обратном направлении, т.е. диоксид серы восстанавливает катион Cu^{2+} до порошка металлической меди. Заметим во-первых, что ни о какой концентрированной серной кислоте речь пока не идет. Во-вторых, создать раствор со стандартными концентрациями ионов, используя только серную кислоту и сульфат меди, невозможно, и если бы мы захотели решить эту задачу (а зачем?) пришлось бы применять другие комбинации веществ, например, $\text{NaHSO}_4 + \text{CuCl}_2$ или $\text{HCl} + \text{CuSO}_4$, пренебрегая возможным влиянием хлорид-ионов на ход реакции. Реакции восстановления катионов меди способствуют повышение давления SO_2 и вывод из сферы реакции ионов H^+ и SO_4^{2-} (например, при добавлении $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т.п.). При этом может быть достигнута высокая – близкая к 100% – полнота восстановления меди. С другой стороны, повышение концентрации серной кислоты, отвод из сферы реакции диоксида серы и воды или связывание последней иным образом способствуют протеканию прямой реакции, и уже в ходе выполнения первой лабораторной работы студенты могут непосредственно наблюдать взаимодействие меди с концентрированной серной кислотой с выделением диоксида серы. Поскольку реакция протекает только на границе раздела фаз, скорость ее невелика. Подобные гетерогенные (точнее было бы сказать – гетерофазные) реакции всегда лучше (в смысле – быстрее) идут при нагревании. Влияние температуры на стандартные потенциалы невелико и обычно не рассматривается.

Таким образом, обратимые ОВР могут быть проведены как в прямом, так и в обратном направлениях. По этой причине их иногда называют **двусторонними**, и надо признать этот не получивший, к сожалению, широкого распространения термин более удачным, тем более, что он исключает затруднения, возникающие из-за созвучности не имеющих между собой ничего общего понятий **химической** и **термодинамической** обратимости и необратимости (студенту трудно понять, что любая химически обратимая реакция в обычных условиях протекает термодинамически необратимо, но без этого

понимания ему почти недоступен истинный смысл многих разделов химической термодинамики). Отметим еще, что в обоих направлениях обратимые ОВР протекают самопроизвольно (или, иначе говоря, термодинамически необратимо), как и любые другие химические реакции. Несамопроизвольные ОВР протекают только при электролизе или зарядке аккумуляторов. Поэтому, возможно, правильнее было бы не упоминать мимоходом о самопроизвольном протекании реакций в том или ином направлении, а место этого глубже проанализировать сами понятия самопроизвольного и несамопроизвольного процессов.

Кинетические затруднения при взаимодействии ионов

Как уже отмечалось, протекающие во всем объеме раствора реакции с участием ионов почти всегда протекают очень быстро. Однако имеются и исключения. Так, реакция окисления катиона аммония в кислой среде катионом железа(III)



термодинамически возможна ($\Delta\varphi^\circ = 0,499 \text{ В}$), но на самом деле не идет.

Причиной **кинетических затруднений** здесь является кулоновское отталкивание катионов окислителя и восстановителя, мешающее им подойти друг к другу на расстояние, при котором возможен электронный переход. По аналогичной причине (но уже из-за кулоновского отталкивания анионов) не происходит окисление иодид-иона нитрат-ионом в кислой среде, хотя для этой реакции $\Delta\varphi^\circ = 0,420 \text{ В}$. После добавления цинка в системе появляются нейтральные молекулы азотистой кислоты, которым ничто не мешает окислить иодид-ионы.

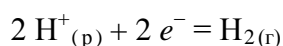
Направление окислительно-восстановительных реакций в водном растворе

Возможность протекания окислительно-восстановительных реакций в водном растворе в прямом или обратном направлении устанавливается в стандартных условиях по значениям **стандартных потенциалов** φ° полуреакций восстановления:

Окисленная форма + ne^- = Восстановленная форма

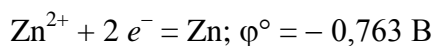
Стандартные условия протекания реакции отвечают постоянству термодинамической температуры и давления системы. Любая температура может быть принята за стандартную, если она в ходе процесса остается постоянной. Чаще всего значением стандартной температуры считают 298,15 К. Стандартное давление в системе при отсутствии газообразных реагентов или продуктов равно $1 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Если в системе имеются газообразные реагенты и(или) продукты, давление каждого из них поддерживается равным $1 \cdot 10^5 \text{ Па}$. В водном растворе добавляется требование по стандартной концентрации каждой окисленной и восстановленной формы: каждая из них должна быть равна 1 моль/л.

Стандартные потенциалы измеряют по отношению к стандартному водородному электроду ($\text{pH} = 0$, $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$)

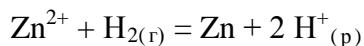


потенциал которого условно принят равным нулю.

Если значение φ° для данной окислительно-восстановительной пары, например $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$, отрицательное



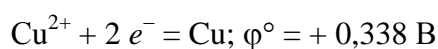
то это означает, что реакция



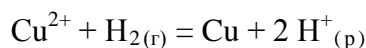
в которой Zn^{2+} – окислитель и H_2 – восстановитель, характеризуется отрицательным значением разности стандартных потенциалов соответствующих пар:

$$\varphi^\circ_{\text{Ок}} - \varphi^\circ_{\text{Вс}} = -0,763 - (0) = -0,763 \text{ В.}$$

Для положительных значений φ° , например пары $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$



подобная реакция



где $2 \text{H}^+_{(\text{р})}$ – окислитель и H_2 – восстановитель, характеризуется положительным значением разности потенциалов:

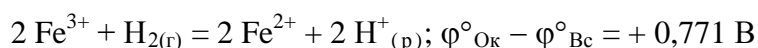
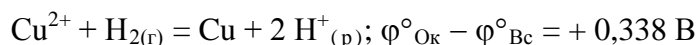
$$\varphi^\circ_{\text{Ок}} - \varphi^\circ_{\text{Вс}} = +0,338 - (0) = +0,338 \text{ В.}$$

Стандартная энергия Гиббса реакции окисления-восстановления связана с разностью ($\varphi^\circ_{\text{Ок}} - \varphi^\circ_{\text{Вс}}$) выражением

$$\Delta G^0_{298} = -n F (\varphi^\circ_{\text{Ок}} - \varphi^\circ_{\text{Вс}}),$$

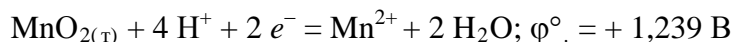
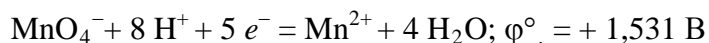
где n – количество электронов (моль), передаваемое в соответствии с уравнением реакции от восстановителя к окислителю; F – постоянная Фарадея.

Для самопроизвольно протекающих реакций окисления-восстановления выполняется критерий $\Delta G^0_{298} < 0$ и, следовательно, $(\varphi^\circ_{\text{Ок}} - \varphi^\circ_{\text{Вс}}) > 0$. Такие реакции идут в прямом направлении; степень их протекания тем выше, чем больше разность $(\varphi^\circ_{\text{Ок}} - \varphi^\circ_{\text{Вс}})$. Например, обе реакции



самопроизвольно идут в прямом направлении, причем большее значение разности для второй реакции указывает, что она характеризуется более высокой степенью. Отсюда следует важный вывод: **окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение φ° .**

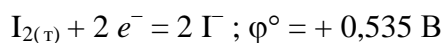
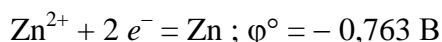
Например, из двух веществ – перманганат-ион и оксид марганца (IV):



более сильным окислителем в кислой среде является ион MnO_4^- , так как полуреакция его восстановления характеризуется более высоким значением стандартного потенциала (+ 1,531 В).

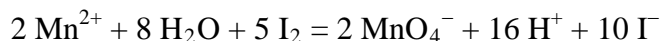
Для восстановителей вывод будет обратным: **восстановительная способность вещества тем выше, чем меньше значение стандартного потенциала полуреакции, где данное вещество является восстановленной формой (продуктом).**

Так, из двух веществ – цинк и иодид-ион:



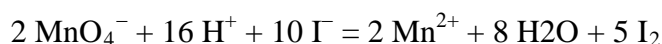
более сильным восстановителем будет цинк, полуреакция образования которого из катионов цинка (II) характеризуется более низким значением стандартного потенциала (– 0,763 В).

При $\Delta G^\circ_{298} \gg 0$ и, следовательно, $(\varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}}) \ll 0$ реакции в прямом направлении протекать не будут, но термодинамически возможными становятся обратные реакции. Например, реакция (Mn^{2+} – восстановитель, I_2 – окислитель)



$$\varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}} = + 0,535 - (+ 1,531) = - 0,996 \text{ В}$$

в прямом направлении не протекает, но хорошо идет обратная реакция – восстановление перманганат-ионов с помощью иодид-ионов в кислой среде:



$$\varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}} = + 1,531 - (+ 0,535) = + 0,996 \text{ В}$$

На практике считается, что если разность $(\varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}}) \gg + 0,4 \text{ В}$, то реакция окисления-восстановления протекает до конца (т.е. с высоким выходом, порядка 99,0 – 99,9%). Это означает, что реагенты проявляют сильные окислительные и восстановительные свойства соответственно. Часто для практически полного проведения реакции при большом положительном значении разности $(\varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}})$ достаточно взять сильный восстановитель или сильный окислитель.

Если разность $(\varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вс}})$ лежит в пределах $(-0,4) \div (+0,4) \text{ В}$, то в стандартных условиях реакция будет протекать в малой степени. Для практического проведения таких реакций отходят от стандартных условий и применяют концентрированные растворы окислителей и восстановителей (при этом берут большой избыток окислителя или восстановителя, а если это возможно, один из реагентов – в виде твердого вещества или газа). В таких случаях потенциал окислителя увеличивается, а потенциал восстановителя уменьшается,

что приводит к росту значения ($\varphi^{\circ}_{\text{Ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{Вс}}$). Кроме того, повышению степени протекания реакций способствует нагревание реакционной смеси.

Если разность ($\varphi^{\circ}_{\text{Ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{Вс}} < (-0,4 \text{ В})$, то протекание реакций в прямом направлении становится термодинамически невозможным в любых (стандартных, нестандартных условиях).

Формы представления стандартных электродных потенциалов

Диаграммы Латимера: У.М. Латимер, 1938-1952 г.г. США

цель: расчеты, линейное изображение потенциалов взаимоперехода Red-Ox форм.

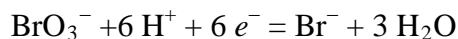
Диаграммы Фроста: А.А. Фрост, 1951 г. США

цель: наглядность, график зависимости стандартного электродного потенциала от степени окисления Red-Ox форм.

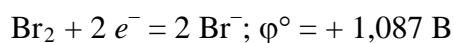
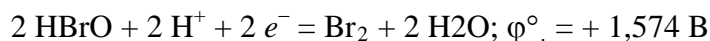
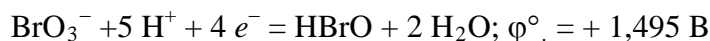
Диаграммы Пурбе: М. Пурбе, 1963 г. Бельгия

цель: наглядность, график зависимости стандартного электродного потенциала от диапазона рН существования Red-Ox форм

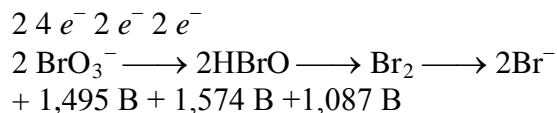
Часто возникает необходимость вычислить значение φ° для некоторой окислительно-восстановительной пары по известным значениям φ° для нескольких других пар, одна из которых содержит окисленную форму, а другая – восстановленную форму исходной пары. Для этого суммируют значения φ° промежуточных пар при выполнении законов сохранения числа атомов и заряда. Например, если необходимо рассчитать значение φ° полуреакции



по известным значениям φ° для следующих полуреакций:



Составляем схему, называемую **диаграммой Латимера**:



$\varphi^{\circ} = ?$

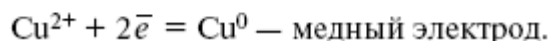
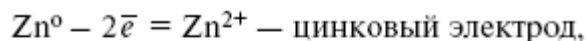
из которой вычисляем значение φ° искомой пары:

$$12 \varphi^{\circ} = 2 \cdot 4 (+1,495) + 2 (+1,574) + 2 (+1,087); \varphi^{\circ} = +1,440 \text{ В}$$

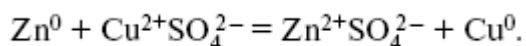
.

Гальванические элементы

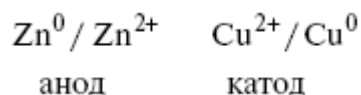
Гальванический элемент – прибор, который преобразовывает химическую энергию в электрическую. Одним из таких элементов является элемент Даниэля – Якоби. Этот элемент состоит из двух электродов: цинкового и медного, – погруженных в соответствующие сульфатные растворы, между которыми пористая перегородка:



При замыкании внешней цепи электроны переходят от Zn к Cu, происходит диффузия цинка в медь:

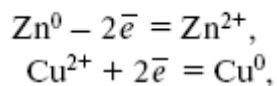


Образуем электрохимическую схему:



Анод – отрицательный электрод (слева). Катод – положительный электрод.

Для определения ЭДС этого элемента нужно сравнить стандартные электродные потенциалы обоих электродов. При записи электродных реакций принято, что окисленная форма находится в левой части, а восстановленная – в правой части уравнения.



$$E_{\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76\text{В},$$

$$E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0}^0 = +0,34\text{В},$$

где E^0 – электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, когда все реагенты в стандартном состоянии.

ЭДС элемента вычисляется вычитанием из потенциала катода потенциала анода.

ЭДС элемента равна $+0,34 - (-0,76) = 1,1$ В; чем больше электродные потенциалы отличаются друг от друга, тем больше ЭДС. Если погрузить металл в раствор соли большей концентрации, то потенциал нестандартный. Значит, на величину электродного потенциала влияет концентрация и температура. Такая зависимость выражается уравнением В. Нернста.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c \Rightarrow E = E_0 + \frac{0,059}{n} \ln c,$$

где n – число ионов;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

C – концентрация активных ионов в растворе;

F – число Фарадея = 96500 В.

2. Химические источники тока

ХИТы – устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую. ХИТы применяются в различных областях техники. В средствах связи: радио, телефон, телеграф; в электроизмерительной аппаратуре; они служат источниками электропитания для автомобилей, самолетов, тракторов; применяются для приведения в действие стартеров и др.

Недостатки ХИТ:

- 1) стоимость веществ, необходимых для работы: Pb, Cd, – высока;
- 2) отношение количества энергии, которую может отдать элемент, к его массе, мало.

Преимущества ХИТ:

- 1) ХИТы делятся на две основные группы: обратимые (аккумуляторы), необратимые (гальванические элементы). Аккумуляторы можно использовать многократно, так как их работоспособность может быть восстановлена при пропускании тока в обратном направлении от внешнего источника, а в гальванических элементах допускают лишь однократное использование, поскольку один из электродов (Zn в элементе Даниэля – Якоби) необратимо расходуется;
- 2) применяются электролиты, поглощенные пористыми материалами, они имеют большее внутреннее сопротивление;
- 3) создание топливных элементов, при работе которых расходовались бы дешевые вещества с малой плотностью (природный газ, водород);
- 4) удобство в работе, надежность, высокие и стабильные напряжения.

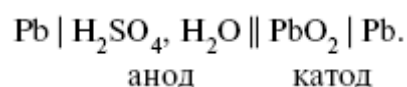
Рассмотрим процесс технологии на основе свинцово-кислотного аккумулятора с намазными электродами.

Общая схема: (–) активное вещество | электролит | активное вещество (+).

Активным веществом отрицательного электрода служит восстановитель, отдающий электроны. При разряде отрицательный электрод является анодом, т. е. электродом, на котором протекают окислительные процессы. Активное вещество положительного

электрода – окислитель. Активные вещества – окислитель и восстановитель – участвуют в электрохимической реакции.

Электрохимическая схема свинцово-кислотного аккумулятора



Активными веществами свинцового аккумулятора являются: губчатый свинец и PbO_2 . Создание активных масс в электродах заключается в следующем: на электропроводящий каркас конструкции наносят пасту или смесь оксидов Pb; при последующем формировании пластин оксиды Pb превращаются в активные вещества. Формирование – перевод незаряженной массы в заряженную. Такого рода пластины подразделяются в зависимости от типа каркаса на намазные и решетчатые. Большинство аккумуляторов собирают из намазных пластин. При их изготовлении пасту из оксидов свинца вмазывают в ячейки профилированных решеток толщиной 1 – 7 мм, отлитых из Pb – Sb сплава. После затвердевания паста удерживается на решетке, гарантия такого аккумулятора – 2 – 3 года. При выборе материалов токоотводов положительных электродов аккумуляторов важно обеспечить их практическую пассивность (при сохранении электрической проводимости) в условиях заряда (до весьма высоких потенциалов при анодной поляризации). Для этой цели в растворах H_2SO_4 применяют Pb или его сплавы. Корпус и крышка ХИТ могут быть изготовлены из стали, либо из различных диэлектриков, но в свинцово-кислотных аккумуляторах корпус выполняют из эбонита, полипропилена, стекла. Электролит в свинцово-кислотном аккумуляторе может участвовать в суммарной токообразующей реакции. Для токоведущих отводов отрицательного электрода применяют Cu, Ti, Al.

Регенерация и утилизация ХИТов

Срок службы гальванических элементов кончается (разряд ХИТ) после полного или частичного использования активных материалов, работоспособность которых после разряда может быть восстановлена путем заряда, то есть пропуском тока в направлении, обратном направлению тока при разряде: такие гальванические элементы называются аккумуляторами. Отрицательный электрод, который при разряде аккумулятора был анодом, при заряде становится катодом. Условиями лучшего использования активных материалов являются низкие плотности тока, высокие температуры до нормы. Обычно причиной нарушения работы ХИТов является пассивация электродов – резкое уменьшение скорости электрохимического процесса при разряде, вызванное изменением состояния поверхности электродов при разряде из-за образования оксидных слоев или солевых пленок. Способ борьбы с пассивацией – уменьшение истинных плотностей тока разряда путем применения электродов с развитыми поверхностями. Производство ХИТ отличается применением разнообразных токсичных веществ (сильных окислителей, соединений Pb, Hg, Zn, Cd, Ni, применяемых в мелкодисперсном состоянии; кислот, щелочей, органических растворителей). Для обеспечения нормальных условий труда предусмотрена автоматизация производственных процессов, рациональные системы вентиляции, включающие применение местных отсосов от аппаратов с токсичными выделениями, герметизация оборудования, замена сухих способов переработки пылящих материалов мокрыми, очистка загрязненного воздуха и газов от аэрозолей, очистка промышленных сточных вод. Массовое использование ХИТ в народном хозяйстве связано с проблемами экологии. Если свинец из аккумуляторов в основном может быть возвращен потребителями на заводы по его

переработке, то утилизация небольших бытовых первичных ХИТ экономически нецелесообразна.

Каждая батарея Hg – Zn обеспечивает работу слухового аппарата в течение 5 – 7 дней.

Проводится разработка электромобилей с использованием ХИТ вместо двигателей внутреннего сгорания, которые отравляют атмосферу городов выхлопными газами. По степени отрицательного воздействия на окружающую среду гальваническое производство стоит на первом месте. Причина крайне негативного воздействия гальванического производства заключается в том, что на подавляющем большинстве предприятий в технологических процессах нанесения покрытий полезно расходуется только 10 – 30% солей тяжелых металлов, остальная же часть при неудовлетворительной работе попадает в среду. Выход – максимально сократить потери солей цветных металлов, то есть уменьшить вынос деталями электролитов из гальванических ванн. Это приведет к уменьшению концентраций и объемов сточных вод и создаст тем самым необходимые условия для ведения малоотходной (МОТ) и безотходной (БОТ) технологий нанесения гальванических покрытий. Надо первоначально правильно подобрать электролит. Основополагающий принцип МОТ и БОТ – уменьшать расход химикатов на входе и меньше поставлять ядов на выходе процесса.

Уравнения электрохимической кинетики, пределы их применимости

1-й закон Фарадея устанавливает прямую пропорциональность между количеством прошедшего через систему электричества и количеством прореагировавшего вещества.

$$m = k_3 Jt = k_3 q, \quad (1)$$

где m – количество прореагировавшего вещества;

k – коэффициент пропорциональности;

q – количество электричества, равное произведению силы тока I на время t .

Если $q = Jt = 1$, то $m = k_3$ – количество вещества, прореагировавшего в результате протекания единицы количества электричества.

k_3 – электрохимический эквивалент.

2-й закон Фарадея устанавливает связь между количеством прореагировавшего вещества при пропускании данного количества электричества и его природой.

По этому закону, при постоянном количестве прошедшего электричества массы прореагировавших веществ относятся между собой, как их химические эквиваленты A :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \text{const} A \quad (2)$$

Если количество электричества равно F , числу Фарадея, то $m_1 = Fk_{31} = A_1, Fk_3$ при $q = 1F$, то

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = 1 = \text{const} = 1. \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет объединить оба закона Фарадея в виде одного общего закона, по которому количество электричества ($1F = 96500k$) всегда изменяет электрохимически массу любого вещества, независимо от его природы.

Законы Фарадея – основные законы электролиза, согласно которых, количество вещества, выделившегося при электролизе, прямо пропорционально его химическому эквиваленту и количеству прошедшего электричества.

Уравнение Нернста

E^0 – равновесный стандартный потенциал.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_0},$$

где C_0 – стандартная концентрация раствора;

C – любая концентрация в нестандартных условиях, $C = C_0 \times E = E^0$, т. е. в стандартных условиях $C = C_0 = 1$ моль.

Для окислительных веществ

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Коррозия металлов

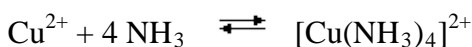
Коррозия – самопроизвольное окисление металлов, вредное для промышленной практики (уменьшающее долговечность изделий). Это слово произошло от латинского *corrodere* – разъедать. Среда, в которой металл подвергается коррозии (корродирует), называется коррозионной или агрессивной. При этом образуются продукты коррозии: химические соединения, содержащие металл в окисленной форме. В тех случаях, когда окисление металла необходимо для осуществления какого-либо технологического процесса, термин «коррозия» употреблять не следует. Например, нельзя говорить о коррозии растворимого анода в гальванической ванне, поскольку анод должен окисляться, посылая свои ионы в раствор, чтобы протекал нужный процесс. Нельзя также говорить о коррозии алюминия при осуществлении алюмотермического процесса. Но физико-химическая сущность изменений, происходящих с металлом во всех подобных случаях, одинакова: металл окисляется. Следовательно, термин «коррозия» имеет не столько научное, сколько инженерное значение. Правильнее было бы употреблять термин «окисление» независимо от того, вредно или полезно оно для нашей практики. В системе стандартизации (ГОСТ 5272-68) коррозия металлов определена как разрушение металлов вследствие химического и электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой. В системе ИСО (международной стандартизации) это понятие несколько шире: физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла, и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.

Объекты воздействия коррозии – металлы, сплавы (твердые растворы), металлопокрытия, металлоконструкции машин, оборудования и сооружений. Процесс коррозии представляют как коррозионную систему, состоящую из металла и коррозионной среды. Коррозионная среда содержит одно или несколько веществ, вступающих в реакцию с металлом. Она может быть жидкой и газообразной. Газообразная среда, окисляющая металл, называется окислительной газовой средой. Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией, называется коррозионным эффектом. Коррозионный эффект, ухудшающий функциональные характеристики металла, покрытия, среды или включающих их технических систем, расценивают как эффект повреждения или как коррозионную порчу (по системе ИСО). В результате коррозии образуются новые вещества, включающие окислы и соли корродирующего металла, это – продукты коррозии. Видимые продукты атмосферной коррозии, состоящие в основном из гидратированных оксидов железа, называют ржавчиной, продукты газовой коррозии – окалиной. Количество металла, превращенного в продукты коррозии за определенное время, относят к коррозионным потерям. Коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени характеризуют скорость коррозии. Эффект повреждений, связанный с потерями механической прочности металла, определяют термином – коррозионное разрушение, глубину его в единицу времени называют скоростью проникновения коррозии. Важнейшее понятие – коррозионная стойкость. Она характеризует способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды. Коррозионную стойкость определяют качественно и количественно – скоростью коррозии в данных условиях, группой или баллом стойкости по принятой шкале, с помощью оптических приборов. Металлы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, называют коррозионно стойкими. Факторы, влияющие на скорость, вид, распределение коррозии и связанные с природой металла (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности), называют внутренними факторами коррозии. Факторы, влияющие на те же параметры коррозии, но связанные с составом коррозионной среды и условиями процесса (температура, влажность, обмен среды, давление и т. п.), называют внешними факторами коррозии.

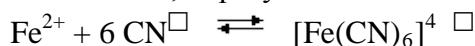
Тема 9. Комплексные соединения

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат также многие металлоорганические соединения, связывающие воедино ранее разобщенные неорганическую химию и органическую химию. Многие комплексные соединения - витамин В₁₂, гемоглобин, хлорофилл и другие - играют большую роль в физиологических и биохимических процессах.

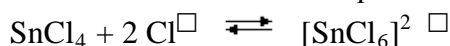
В различных реакциях, протекающих в растворе, мы обнаруживаем участие **неизменных группировок атомов**, выступающих либо в виде ионов (SO_4^{2-} , OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , NO_2^+ и т.д.), либо в виде нейтральных молекул (NH_3 , CO , NO и других). Эти неизменные группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов или нейтральными молекулами с образованием более сложных частиц. Например, ион Cu^{2+} взаимодействует в растворе с молекулами NH_3 по обратимой реакции с образованием сложного катиона:



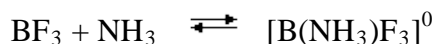
а ион Fe^{2+} легко присоединяет ионы CN^- , образуя сложный анион:



Молекула SnCl_4 может присоединить два иона Cl^- и образовать сложный анион:

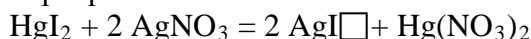


Две молекулы BF_3 и NH_3 могут взаимодействовать с образованием более сложной частицы:

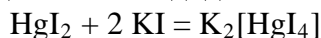


Можно привести множество других примеров подобного рода. Во всех случаях **знак обратимости** подчеркивает, что образование сложных частиц (ионов и молекул) не протекает до конца, в растворе всегда можно найти не только продукты реакции, но и исходные ионы и молекулы.

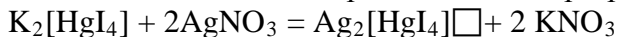
Образовавшиеся **новые соединения** приобретают **новые свойства**, отличные от свойств составляющих их простых соединений – например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами. Так, иодид ртути(II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием малорастворимого иодида серебра:



После образования сложного соединения с иодидом калия по реакции

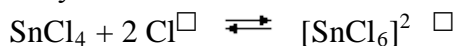


свойства иодида ртути(II) как индивидуального вещества исчезают. Продукт состава $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ обладает другими химическими свойствами, поскольку образовавшийся сложный анион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ведет себя в обменных реакциях как неразрывное целое:



Подобные сложные образования получили название **комплексных** ионов или молекул. Таким образом, **комплексным соединением** называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название **реакций комплексообразования**. Пример реакции комплексообразования – взаимодействие SnCl_4 и Cl^- с получением сложного комплексного аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$:



В то же время, например, перхлорат-анион ClO_4^- не является комплексным, поскольку простые неизменные группировки атомов, на которые он мог бы диссоциировать в обычных условиях, неизвестны. Комплексные ионы образуют с ионами

противоположного заряда **комплексные соединения**. Так, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ образует с ионами K^+ комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое выделяется из водного раствора при его выпаривании в виде кристаллов красного цвета, хорошо растворимых в воде. Комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ образует с анионами SO_4^{2-} комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, выделяющееся из раствора в виде темно-синих кристаллов, легко разлагающихся на воздухе и при небольшом нагревании. В дальнейшем **комплексными соединениями**, или просто **комплексами**, мы будем называть и комплексные ионы, и комплексные молекулы.

Комплексные соединения называют часто **координационными соединениями**, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (**координироваться**) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле.

Химия комплексных соединений является частью неорганической химии. Она охватывает как чисто неорганические комплексы, так и комплексные соединения, включающие частицы органической природы.

Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет координационная теория.

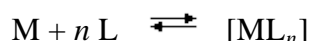
1. Основные понятия координационной теории

Основы современной **координационной теории** были изложены в конце прошлого века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям. Им были введены понятия о **центральной атоме (комплексообразователе)** и его **координационном числе, внутренней и внешней сфере** комплексного соединения, **изомерии** комплексных соединений, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах.

Все основные положения **координационной теории** Вернера используются и в настоящее время. Исключение составляет его учение о природе химической связи, которое представляет сейчас лишь исторический интерес.

1.1. Комплексообразователь

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:



где М – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L.

Атом М получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**.

В комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{BF}_4]^-$

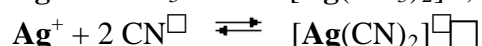
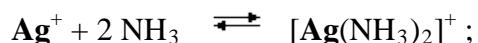
комплексообразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III).

Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в **положительной степени окисления**.

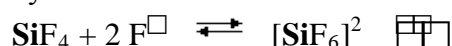
Отрицательные условные ионы (т.е. атомы в **отрицательной** степени окисления) играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Это, например, атом азота(-III) в катионе аммония $[\text{NH}_4]^+$ и т.п.

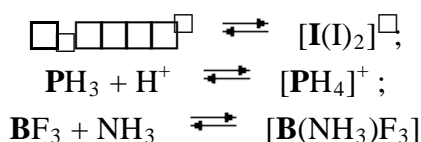
Атом-комплексообразователь может обладать **нулевой** степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, содержат атомы никеля(0) и железа(0).

Комплексообразователь (выделен **синим** цветом) может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например:



так и находясь в составе молекулы:





В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексобразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах.

Комплексное соединение может включать **несколько комплексных ионов**, в каждом из которых содержится свой **комплексобразователь**.

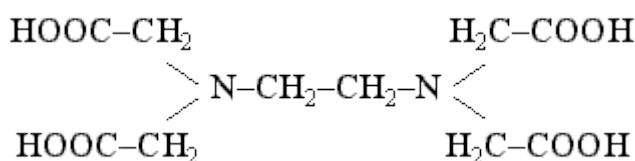
Например, в одноядерном комплексном соединении состава $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ комплексобразователи K^I и Al^{III} , а в $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6]$ - Cu^{II} и Pt^{IV} .

1.2. Лиганды

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексобразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексобразователем, называются **лигандами** (от латинского "ligare" - связывать). В комплексных ионах $[SnCl_6]^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается межмолекулярное взаимодействие лигандов с образованием **водородных связей**.

Лигандами могут быть различные неорганические и органические **ионы и молекулы**. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , карбамида $(NH_2)_2CO$, органических соединений – этилендиамина $NH_2CH_2CH_2NH_2$, аминоуксусной кислоты NH_2CH_2COOH и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



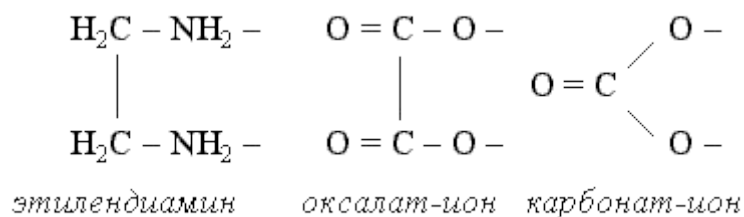
и другие.

1.3. Дентатность лиганда

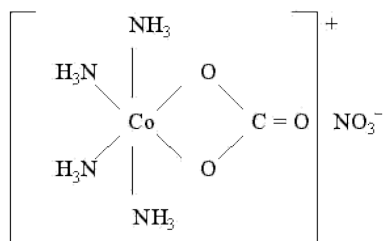
Чаще всего лиганд бывает связан с комплексобразователем через один из своих атомов **одной** двухцентральной химической связью. Такого рода лиганды получили название **монодентатных**. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тиоцианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно **монодентатны**, хотя в отдельных случаях (в **мостиковых** структурах) становятся **бидентатными**.

Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда **бидентатными**. Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и т.п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексобразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:

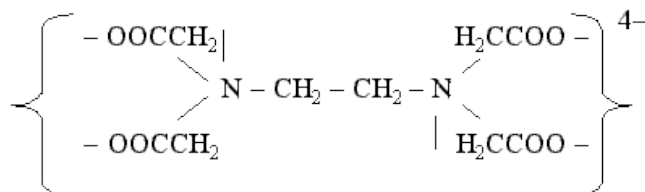


Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бидентатный лиганд – ион CO_3^{2-} образует две связи с комплексообразователем – условным ионом $\text{Co}(\text{III})$, а каждая



молекула лиганда NH_3 – только одну связь:

Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Полидентатные лиганды могут выступать в роли **мостиковых** лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

1.4. Координационное число

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических связей, которые он образует с лигандами, или **координационное число (КЧ)**. Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обуславливается **валентными возможностями** центрального атома или условного иона-комплексобразователя. Когда комплексообразователь координирует **монодентатные** лиганды, то координационное число равно числу присоединяемых лигандов. А число присоединяемых к комплексообразователю **полидентатных** лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексобразователя существует **определенная зависимость**. Так, для **элементов-комплексобразователей**, имеющих степень окисления +I (Ag^I , Cu^I , Au^I , I^I и др.) наиболее характерно координационное число 2 – например, в комплексах типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.

Элементы-комплексобразователи со степенью окисления +II (Zn^{II} , Pt^{II} , Pd^{II} , Cu^{II} и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В **аквакомплексах** координационное число комплексобразователя в степени окисления +II чаще всего равно 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Элементы-комплексобразователи, обладающие степенью окисления +III и +IV (Pt^{IV} , Al^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Fe^{III}), имеют в комплексах, как правило, КЧ 6.

Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Известны комплексобразователи, которые обладают практически **постоянным координационным числом** в комплексах разных типов. Таковы кобальт(III), хром(III) или платина(IV) с КЧ 6 и бор(III), платина(II), палладий(II), золото(III) с КЧ 4. Тем не менее большинство комплексобразователей имеет переменное координационное число.

Например, для алюминия(III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^\square$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^\square$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

1.5. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения

Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним **внутреннюю (координационную) сферу комплекса**.

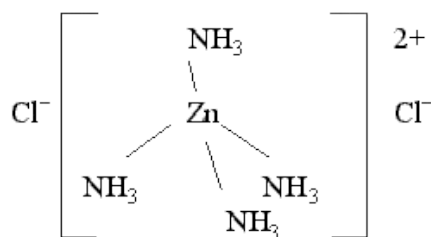
Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными.

Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера **может иметь положительный заряд**, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, **либо отрицательный**, например, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$, **или нулевой заряд**, например, как для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексообразователем ковалентно, образуют **внешнюю сферу комплексного соединения**.

Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^\square находятся во внешней сфере:



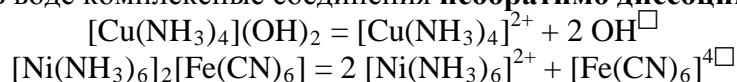
Внешнесферные ионы Cl^\square находятся **на более значительном удалении** от комплексообразователя, чем молекулы NH_3 , иначе говоря, расстояние $\text{Zn} - \text{Cl}$ больше, чем длина химической связи $\text{Zn} - \text{N}$. Более того, химическая связь комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^\square имеет ионный характер, в то время как молекулы аммиака NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с комплексообразователем $\text{Zn}(\text{II})$ ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар электронов являются атомы азота в NH_3). Таким образом, различие между **лигандами внутренней сферы** и **ионами внешней сферы** очень существенно.

Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^\square и K^+ . Вполне понятно, что в нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ **внешняя сфера отсутствует**. Обычно внешнюю сферу составляют простые **одноатомные** или **многоатомные ионы**. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из **двух и более внутренних сфер**, выполняющих функции катионной и анионной части соединения. Здесь **каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой**. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять:

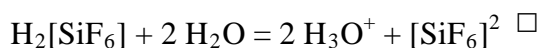
☐ комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,

☐ комплексные анионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ☐

При растворении в воде комплексные соединения **необратимо диссоциируют** на ионы:



Кислоты с комплексными анионами в водном растворе подвергаются **необратимому протолизу**:



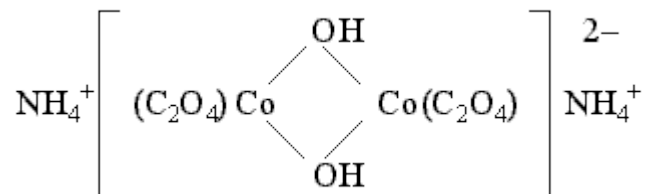
Такие кислоты относятся к категории сильных кислот.

1.6. Многоядерные комплексы

Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется **многоядерным**. Среди многоядерных комплексов выделяют **мостиковые**, **кластерные** и многоядерные комплексы **смешанного типа**.

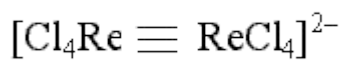
Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью **мостиковых лигандов**, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие.

Так, в комплексном соединении $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ **мостиковыми** служат **бидентатные гидроксидные лиганды**:



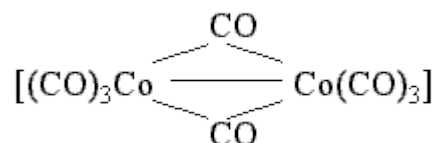
В роли **мостикового лиганда** может выступать полидентатный лиганд, имеющий несколько донорных атомов (например, NCS^- с атомами N и S, способными участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму), либо лиганд с несколькими электронными парами при одном и том же атоме (например, Cl^- или OH^-).

В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к **кластерному типу**. Так, кластером является комплексный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.



в котором реализуется четверная связь $\text{Re} - \text{Re}$: одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных d -элементов.

Многоядерные комплексы **смешанного типа** содержат как связь **комплексообразователь–комплексообразователь**, так и **мостиковые** лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, имеющий следующее строение:



Здесь имеется одинарная связь $\text{Co} - \text{Co}$ и два бидентатных карбонильных лиганда CO , осуществляющих мостиковое соединение атомов-комплексообразователей.

2. Номенклатура комплексных соединений

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом **Вернером**. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их **внешним видом**, например, **пурпуреосо́ль** (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, **лутеосо́ль** (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо происхождением, например, **красная кровяная соль** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т.п. Немало комплексных соединений получили имена химиков, синтезировавших их: **соль Фишера** $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, **соль Рейнеке** $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и др. Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях

ИЮПАК (Международный союз общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка.

2.1. Названия лигандов

Названия **анионных лигандов** получают концевую гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):

CH_3COO^- ацетато	NO^- нитрозо
CN^- циано	NO_2^- нитро
CO_3^{2-} карбонато	O_2^{2-} пероксо
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ оксалато	OH^- гидроксо
Cl^- хлоро	SO_3^{2-} сульфито
H^- гидридо	SO_3S^{2-} тиосульфато

Иногда анионные лиганды имеют **специальные названия**, например O^{2-} оксо, S^{2-} тиа, HS^- меркапто. Анионы углеводородов в качестве лигандов называют так CH_3^- метил, C_5H_5^- циклопентадиенил.

Для **нейтральных лигандов** используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2 диазот, N_2H_4 гидразин, C_2H_4 этилен и т.д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O аква	NH_3 аммин
NO нитрозил	CO карбонил
SO_2 диоксосера	PF_3 трифторофосфор

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например:

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – <i>en</i>	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – <i>PEt_3</i>
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – <i>ur</i>	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – <i>py</i>

Для **катионных лигандов** применяют следующие названия:

N_2H_5^+ гидразиний	NO_2^+ нитроилий
NO^+ нитрозилий	H^+ гидро

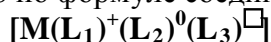
2.2. Порядок перечисления лигандов

Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы **одноядерного комплекса** (ионного или нейтрального) слева ставят символ центрального атома (**комплексобразователя**), а затем перечисляют **лиганды** в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[\text{M}(\text{L}_1)^+(\text{L}_2)^0(\text{L}_3)^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются **практическим рядом** элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[\text{M}_x\text{L}_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (**греческое числительное**), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и

названия комплексообразователя в определенной форме. Если название лиганда уже содержит числовую приставку, а также в тех случаях, когда такая приставка создает неясность в строении лиганда, используют умножающие приставки, такие как *бис*-, *трис*-, *тетракис*-, *пентакис*- и др.

Например: $(\text{SO}_4^{2-})_2$ - *бис*(сульфато-), $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ - *тетракис*(этилендиамин). Перечисление лигандов ведут от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т.е. справа налево по формуле соединения:



2.3. Нейтральные комплексы

Названия **комплексов без внешней сферы** состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов).

Например:

$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ – гексахлордиалюминий

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонилдикобальт

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – *бис*(циклопентадиенил)железо

$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ – 14-хлорогексамолибден

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель

$[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробис(пиридин)цинк

2.4. Комплексные катионы

Названия соединений с **комплексными катионами** строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т.е. "анион катиона", например NaCl - хлорид натрия, BaCrO_4 - хромат бария, H_2O_2 - пероксид водорода и т.п.). Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный.

Названия **комплексных катионов** состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (**по способу Штока**):

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ □ катион диамминсеребра(I)

$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ □ катион дигидроксоноаамминдихрома(III)

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ □ катион гексааквамарганца(II)

$[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ □ катион бис(этилендиамин)платины(II)

В случае неизвестной степени окисления комплексообразователя указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (**по способу Эвенса – Бассетта**). Например:

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ □ катион диаквадиртути(2+)

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^+$ □ катион додекахлорогексаниобия(1+)

Названия соединений, включающих **комплексный катион**, строятся следующим образом:

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ – нитрат диаквадиртути(2+)

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4$ □ сульфат гексааквамарганца(II)


$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ □ гидроксид диамминсеребра(I)

$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$ □ хлорид дигидроксоноаамминдихрома(III)

2.5. Комплексные анионы

Названия соединений с **комплексными анионами** строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т.е. "анион катиона", например NaCl - хлорид натрия, BaCrO_4 - хромат бария, H_2O_2 - пероксид водорода и т.п.). Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный.

Название **комплексного аниона** строится из числа и названия лигандов, корня названия элемента-комплексообразователя, суффикса **-ат** и указания степени окисления комплексообразователя:

$[\text{VS}_4]^{3-}$  тетратиованадат(V)-ион

Ag ☐: Аргент ☐: Саур ☐: Feупр ☐: Hгerr ☐: Меркур ☐: Манн ☐: Ni
никкол-: Pb ☐: Snломб ☐: Snтиб ☐: станн

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  гексацианоферрат(III)-ион

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$$
 бис(тиосульфато) аргентат(I)-ион

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся следующим образом:

$K_2[HgI_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия

$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ☐ гексагидроксостибат(V) водорода

Na[Ag(CN)₂] ☐ дицианоаргентат(I) натрия

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ☐ тетрахлороплатинат(IV) аммония

 $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ – гексафтороалюминат(III) калия

2.6. Мостиковые группы и многоядерные комплексы

Названию **мостиковых групп** предшествует греческая буква

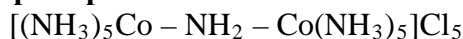
перед названием мостикового лиганда каждого вида. При перечислении **лигандов** сначала

называют **мостиковые** в порядке их усложнения, затем **немостиковые** в полном

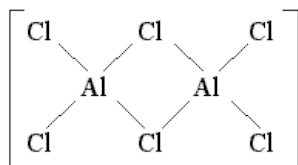
соответствии с ранее установленным порядком, а после этого – **комплексообразователи**

с указанием их числа. Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, это тоже может

быть отражено в названии. **Примеры:**



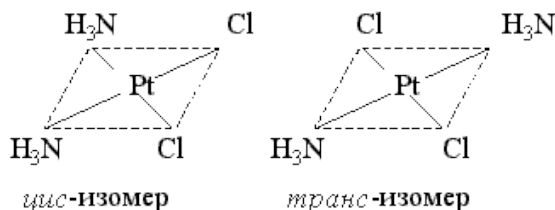
хлорид (амидо)-декаамминдикобальта(III) или

хлорид (мидо)-бис {пентаамминкобальта(III)}ди(лоро)-тетрахлородиалюминий

или ди(хлоро)-бис(дихлороалюминий)

2.7. Геометрические изомеры

Для различия геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку *цис*- , если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или *транс*- , когда лиганды находятся в противоположных положениях. Например, дихлородиаминоплатина(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ имеет два геометрических изомера:



Соответственно названия этих изомеров будут

цис-дихлородиамминплатина(II) и

транс-дихлородиамминплатина(II).

В случае оптических изомеров к названию добавляется латинская буква *L* в случае левовращающих изомеров или *D* – для правовращающих.

3. Строение комплексных соединений

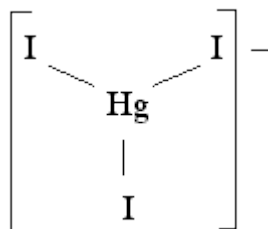
Между координационным числом и строением комплексных соединений (геометрией внутренней координационной сферы) наблюдается определенная закономерность. Ниже рассматриваются некоторые примеры такой закономерности.

3.1. Координационное число 2

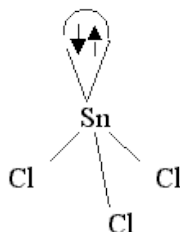
Если комплексообразователь имеет **координационное число 2**, то, как правило, комплексный ион имеет **линейное** строение, а комплексообразователь и оба лиганда располагаются на одной прямой (валентный угол $L - M - L$ равен 180°). Линейное строение имеют такие комплексные ионы, как $[NH_3 - Ag - NH_3]^+$, $[Cl - Cu - Cl]^-$ и другие. В этом случае атомные орбитали центрального атома (комплексообразователя), участвующие в образовании связи по донорно-акцепторному механизму, гибридизованы по типу sp .

3.2. Координационное число 3

Комплексы с **координационным числом 3** встречаются сравнительно редко и обычно имеют форму **равностороннего треугольника**, в центре которого располагается комплексообразователь, а в углах находятся лиганды (гибридизация типа sp^2). Достоверным примером тройной координации является ион $[HgI_3]^-$:

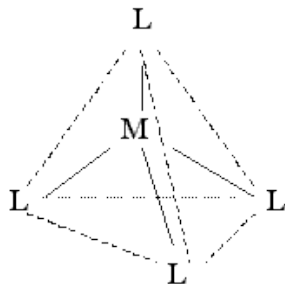


Другой вариант расположения лигандов во внутренней координационной сфере при КЧ 3 – **пирамидальный**. Этот случай отвечает sp^3 -гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя, причем одна из гибридных орбиталей не участвует в образовании связи, поскольку содержит неподеленную пару электронов. Пример такого комплекса – ион $[SnCl_3]^-$:

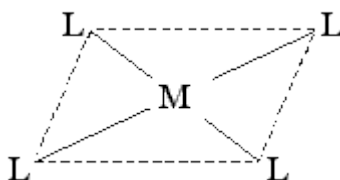


3.3. Координационное число 4

Для соединений с **координационным числом 4** имеются две возможности пространственного расположения лигандов. Это, во-первых, **тетраэдрическое** размещение лигандов с комплексообразователем в центре тетраэдра (sp^3 -гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя):



Во-вторых, возможно **плоскоквадратное** расположение лигандов вокруг находящегося в центре квадрата атома комплексообразователя (гибридизация типа dsp^2):



Большинство комплексных соединений, имеющих координационное число 4, построено **тетраэдрически**. Такая геометрия координационной сферы чаще всего энергетически несколько выгоднее квадратной. Примерами могут служить тетраэдрически построенные комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

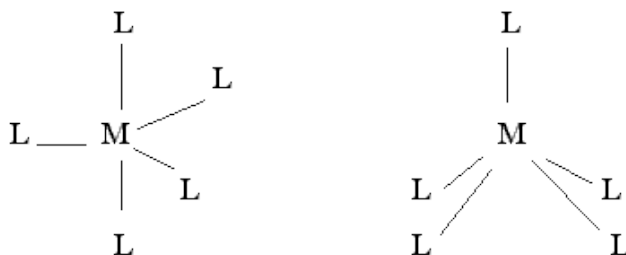
Плоскоквадратная конфигурация комплексов типична для таких комплексообразователей, как Pt(II), Ni(II), Cu(II) и некоторых других. Например, квадратное строение имеют следующие комплексные ионы: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Интересно, что для Pt(II) получены комплексные соединения разных видов, от комплексного катиона до комплексного аниона, причем во всех случаях геометрическая конфигурация комплексов **плоскоквадратная**:



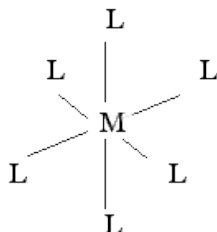
3.4. Координационное число 5

Координационное число 5 встречается у комплексных соединений довольно редко. Тем не менее в том небольшом количестве комплексных соединений, где комплексообразователь окружен пятью лигандами, установлены две пространственные конфигурации. Это **тригональная бипирамида** и **квадратная пирамида** с комплексообразователем в центре геометрической фигуры - $sp^3d(z^2)$ - и $sp^3d(x^2-y^2)$ -гибридизация:



3.5. Координационное число 6 и выше

Для комплексов с **координационным числом 6** характерно **октаэдрическое** расположение лигандов, что отвечает sp^3d^2 - или d^2sp^3 -гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя:



Октаэдрическим строением обладают ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ и многие другие. Октаэдрическое строение комплексов с координационным числом 6 является наиболее энергетически выгодным.

Геометрия комплексов с КЧ 7 отвечает **пентагональной бипирамиде** (sp^3d^3 -гибридизация). Если координационное число принимает большее значение, то конфигурация комплекса сильно усложняется, причем возможно существование нескольких координационных многогранников, взаимно превращающихся друг в друга.

4. Изомерия комплексных соединений

Среди комплексных соединений, так же как и в органической химии, широко распространено явление **изомерии**. Под **изомерией** понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

- ☐ различиями в строении и координации лигандов
- ☐ различиями в строении внутренней координационной сферы
- ☐ разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой

Основные виды изомерии комплексных соединений – **геометрическая, оптическая, сольватная (или гидратная) и ионная**.

4.1. Изомерия лигандов

Изомерия лигандов подразделяется на связевую (которая определяется разным типом координации одного и того же лиганда), и собственно изомерию лиганда.

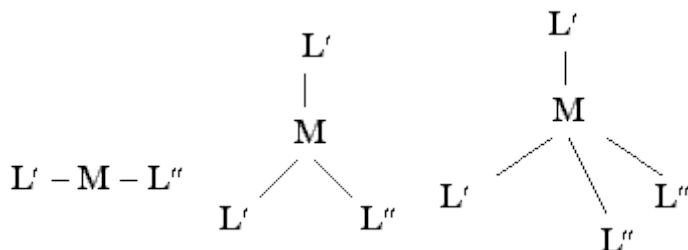
Примерами связевой изомерии может служить существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта(III) состава $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_3[Co(ONO)_6]$, в которых координация лиганда NO_2 осуществляется, соответственно, через атом азота или атом кислорода. Другой пример – координация тиоцианат-иона NCS через атом азота или через атом серы, с образованием тиоцианато-N- или тиоцианато-S-комплексов.

Кроме того, лиганды сложного строения (например, аминокислоты) могут сами по себе образовывать изомеры, координация которых ведет к образованию комплексов одинакового состава с разными свойствами.

4.2. Геометрическая изомерия

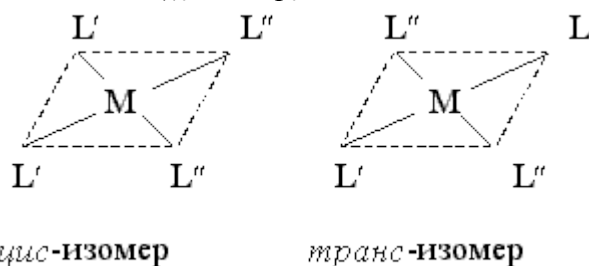
Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды.

Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.



Комплексы, имеющие строение плоского квадрата, при наличии двух разных лигандов L' и L'' ☐

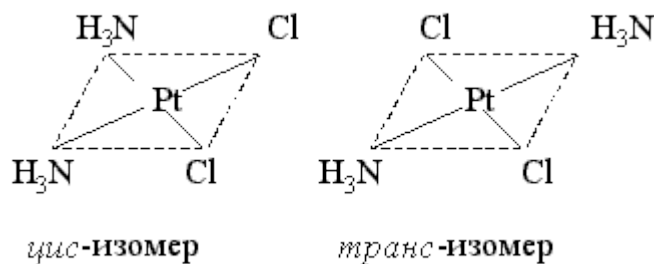
могут иметь два изомера



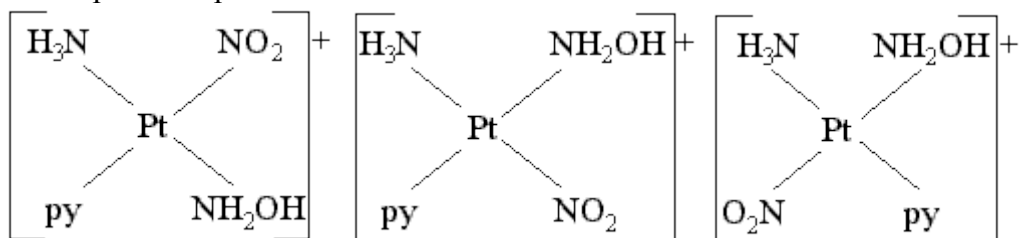
цис-изомер

транс-изомер

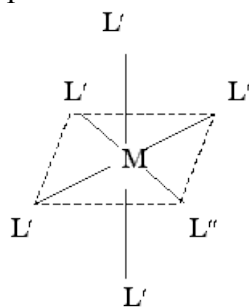
Примером комплексного соединения, имеющего *цис*- и *транс*-изомеры, может служить дихлордиамминплатина(II):



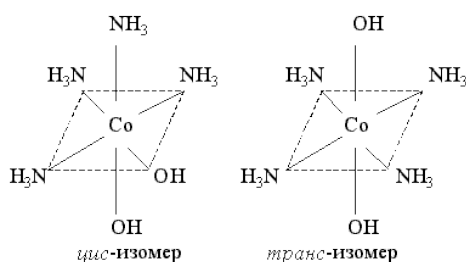
Отметим, что комплексное соединение состава $[ML_2L_2]$ квадрата не может иметь изомеров: положение лиганда L квадрата. Когда же появляется два разных лиганда, то уже возможно существование двух изомеров (*цис*- и *транс*-), отличающихся по свойствам. Так, *цис*-дихлородиаминоплатина(II) – оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде, а *транс*-дихлородиаминоплатина(II) – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько ниже, чем у *цис*-изомера. С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров. Для хлорида нитро(гидроксиламин)аммин(пиридин)платины(II) $[Pt(py)(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)]Cl$ получены все три изомера:



Октаэдрические комплексы могут иметь множество изомеров. Если в комплексном соединении такого рода все шесть лигандов одинаковы ($[ML_6]$) или отличается от всех остальных только один ($[ML_5L]$), то возможны по отношению друг к другу отсутствует. Например, у октаэдрических соединений $[ML_5L]$ будет равноценным и поэтому изомеров здесь не должно быть:



Появление **двух** лигандов L **октаэдрических** комплексных соединений приведет к возможности существования **двух геометрических изомеров**. В этом случае появляются два различных способа расположения лигандов L **геометрических**. Например, катион дигидроксотетраамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_4(OH)_2]^+$ имеет два изомера:



При попытке найти какое-нибудь еще взаимное расположение лигандов H_3N и OH^- , которое отличалось бы от указанных выше, мы всегда придем к строению одного из уже приведенных.

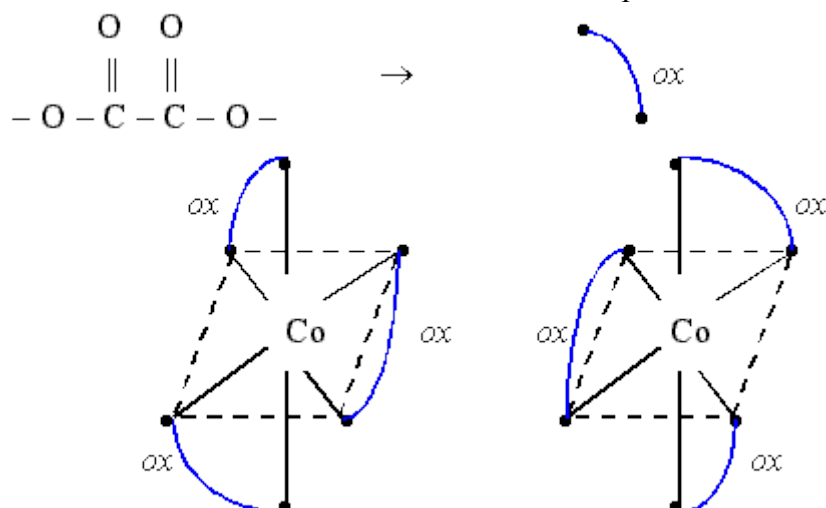
При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число геометрических изомеров быстро растет. У соединений типа $[\text{ML}_2\text{L}'_2\text{L}''_2]$ будет четыре изомера, а у соединений типа $[\text{ML}_6]$ шесть разных лигандов, число геометрических изомеров достигает 15. Подобные комплексные соединения пока еще мало изучены.

Геометрические изомеры существенно отличаются по физико-химическим свойствам, таким как цвет, растворимость, плотность, кристаллическая структура и т.д.

4.3. Оптическая изомерия

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся **зеркальным отображением** друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда еще **зеркальной изомерией**.

Например, темно-зеленые кристаллы тригидрата триоксалатокобальтата(III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух оптических изомеров, комплексный анион которых имеет октаэдрическое строение. Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра:

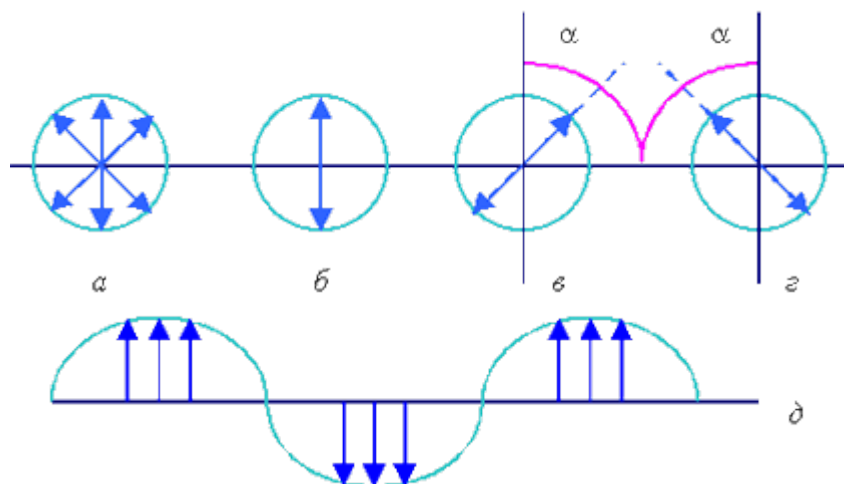


Как видно из схемы, расположение лигандов в оптических изомерах комплексного аниона $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ таково, что анионы соотносятся между собой как предмет и его зеркальное изображение. Как бы мы не повернули анионы, их составные части никогда полностью не совпадут, так же как не совпадает левая рука с правой.

Оптические изомеры отличаются тем, что их растворы способны **вращать плоскость поляризации** светового луча. Один изомер вращает плоскость поляризации **влево** и поэтому называется **L-изомером**, другой – **вправо** и называется **D-изомером**. Аналогичная система обозначений применяется для изомеров органических соединений.

В обычном световом луче электромагнитные колебания совершаются в различных плоскостях. Если такой луч пропустить через систему специальных оптических призм, то он станет **плоскополяризованным**. На рис.1 (а, б, в, г) точкой обозначен луч света, а стрелками показано, в каких направлениях происходят электромагнитные колебания; угол вращения плоскости поляризации.

Рис.1.

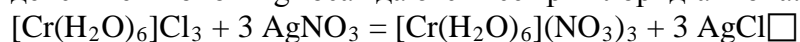


По своим физико-химическим свойствам **оптические изомеры** практически не отличаются друг от друга, и их разделение представляет собой очень трудную технологическую задачу. Явление оптической изомерии чаще всего встречается у комплексных соединений с координационным числом 6.

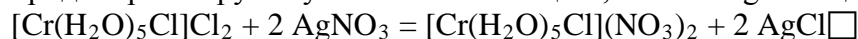
4.4. Сольватная (гидратная) изомерия

Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между **внутренней** и **внешней** сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем. Классическим примером гидратной изомерии является существование **трех изомерных гидратов** хлорида хрома(III) с общей формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

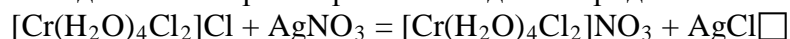
Первый изомер, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома(III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Такую окраску раствору придают катионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:



Второй изомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III), придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают только два хлорид-иона:



Наконец, **третий изомер** – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III), окрашивает раствор в темно-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают из его раствора только один хлорид-ион:



При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду.

Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя pH либо температуру раствора. При этом введение **избытка кислоты** и **охлаждение** способствуют образованию **первого** изомера, а **нагревание** – переходу ко **второму** и **третьему** изомеру.

4.5. Ионная изомерия

Ионная изомерия связана с различным распределением заряженных лигандов между **внешней** и **внутренней** сферами комплексного соединения.

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, нитрат дихлоротетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ при растворении в воде диссоциирует на ионы:



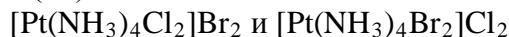
При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадка хлорида серебра не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, хлорид нитратохлоротетраамминкобальта(III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$, при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgCl .

Другой пример ионных изомеров – бромид дихлоротетраамминплатины(IV) и хлорид дибромтетраамминплатины(IV):



В настоящее время известно большое число комплексных соединений, имеющих ионные изомеры.

5. Устойчивость комплексных соединений в растворе

В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя.

Это, во-первых, **диссоциация** на **комплексные** и **внешнесферные** ионы, затем – **диссоциация** комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая **замещением лиганда** во внутренней сфере на молекулы растворителя. Кроме того, комплексы могут участвовать в разнообразных **окислительно-восстановительных процессах**, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

5.1. Комплексные соединения без внешней сферы

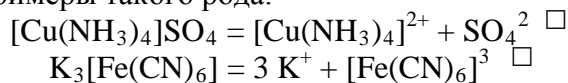
Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы:

электролиты и **неэлектролиты**. К неэлектролитам относят прежде всего **внутрикомплексные соединения** (или **хелаты**), затем – **карбонилы** металлов и **□** **комплексы** и некоторые другие.

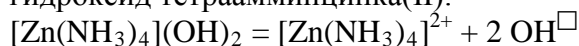
Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

5.2. Отщепление ионов внешней сферы

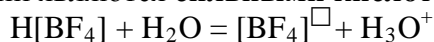
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются **диссоциации** на **комплексный ион** и **ионы внешней сферы**. Они ведут себя в разбавленных растворах как **сильные электролиты**: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Примеры такого рода:



Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – **сильное основание** (диссоциация идет нацело, pH **□ □ 7**). соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка(II):

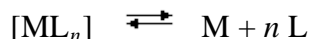


Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода (типа гексафторосиликата водорода или тетрафторобората водорода) в водном растворе **нацело подвергаются протолизу**. Они являются **сильными кислотами**:



5.3. Обратимая диссоциация комплексов

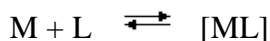
Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются **обратимой электролитической диссоциации**, уже как **слабые электролиты**, по схеме :

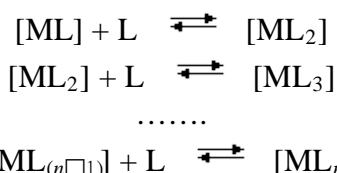


Такая диссоциация, разумеется, протекает **ступенчато**: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя - воды).

Для упрощения записи в качестве примера взят незаряженный комплекс, а продукт диссоциации представлен в негидратированном виде.

Аналогичным образом происходит и обратный процесс - образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй, третий и так далее:

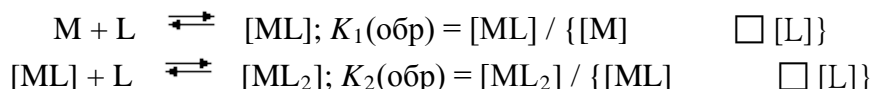




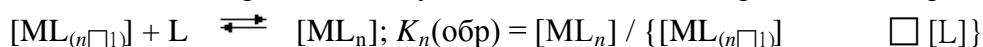
Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся монодентатных лигандов L станет равным **координационному числу** комплексообразователя М. При этом устанавливается **динамическое равновесие**, поскольку наряду с **образованием комплексов** идет и их **диссоциация**.

5.4. Ступенчатая и полная константы образования

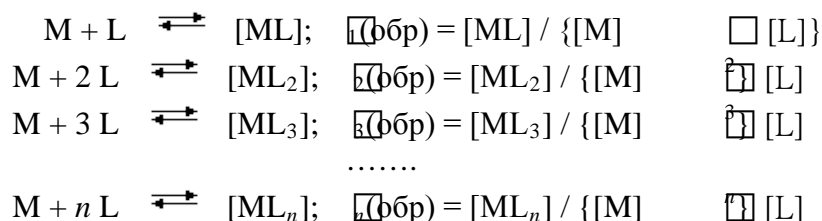
Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать **ступенчатой константой образования** $K_i(\text{обр})$ комплекса, а именно:



Для n -ой ступени комплексообразования ступенчатая константа образования K_n равна:

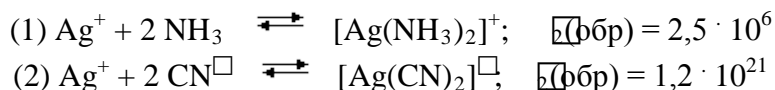


Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью **полных (или суммарных) констант образования** данного комплекса $\beta(\text{обр})$:



5.5. Константы образования и прочность комплексов

Полная константа образования комплекса $\beta_n(\text{обр})$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше значение $\beta_n(\text{обр})$, тем более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона:



сделаем очевидный вывод о **большей прочности** второго комплекса – аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее сминуто вправо, чем в (1).

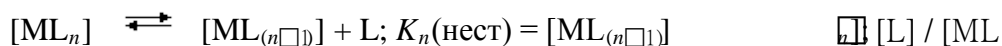
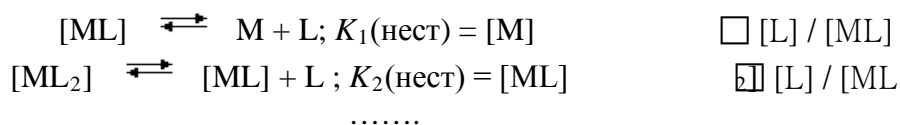
Индекс n у константы образования комплекса равен **координационному числу** центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

Нетрудно заметить, что величина $\beta_n(\text{обр})$ связана со ступенчатыми константами образования $K_i(\text{обр})$ соотношением:

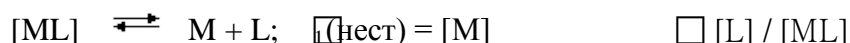
$$\beta_n(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \cdot K_2(\text{обр}) \cdot K_3(\text{обр}) \cdot \dots \cdot K_n(\text{обр})$$

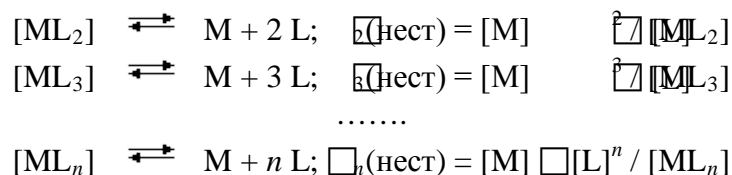
5.6. Константы нестойкости

Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции **диссоциации** комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя), то соответствующие константы будут носить название **ступенчатых констант нестойкости** комплексов:



и общих (суммарных) **констант нестойкости** комплексов:



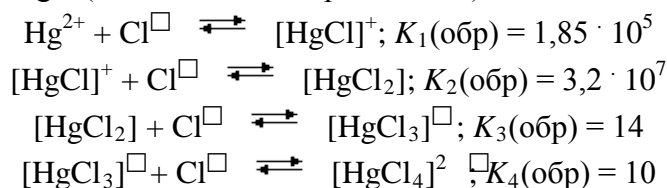


Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_n(\text{обр}) = 1 / \beta_n(\text{нест}); \quad K_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест}),$$

поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные как по значениям констант образования, так и констант нестойкости.

Ступенчатое комплексообразование можно проиллюстрировать примером взаимодействия иона Hg^{2+} (как комплексообразователя) с ионами Cl^- (как лигандом):



Чем больше концентрация хлоридных ионов, тем с большим координационным числом образуется комплексное соединение. Как только будет достигнуто максимально возможное для данного комплексообразователя координационное число, образование новых комплексных соединений приостанавливается, и при дальнейшем увеличении концентрации лиганда наблюдается постепенное исчезновение в растворе комплексных частиц с меньшими координационными числами.

Из рис. 2 видно, что уже при концентрации хлорид-ионов, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в растворе полностью исчезают катионы Hg^{2+} и образуются преимущественно нейтральные частицы $[HgCl_2]$. При концентрации хлорид-ионов около 0,1 моль/л в растворе присутствуют комплексы $[HgCl_2]$, $[HgCl_3]^-$ и $[HgCl_4]^{2-}$.

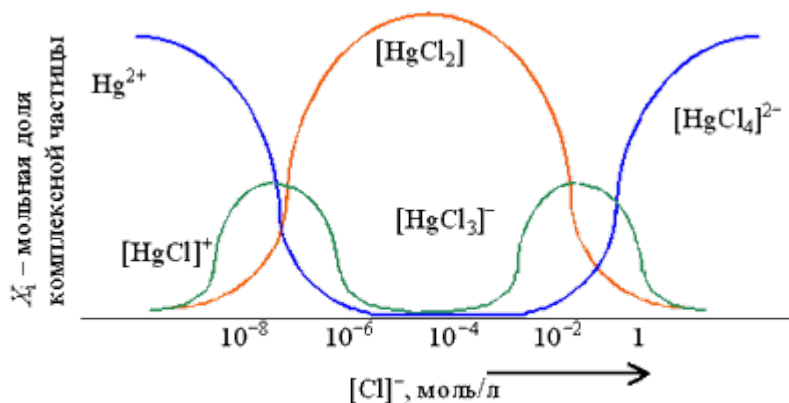


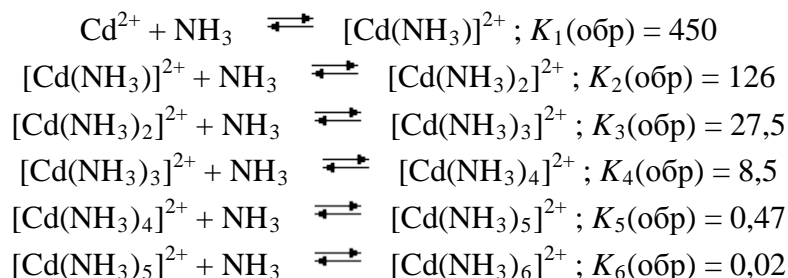
Рис. 2. Распределение хлоридных комплексов ртути(II) в зависимости от молярной концентрации хлоридных ионов.

При концентрации ионов Cl^- свыше 1 моль/л в растворе присутствуют только тетрахломеркурлат(II)-ионы $[HgCl_4]^{2-}$, которые довольно легко диссоциируют, отщепляя хлоридный лиганд, но обладают достаточно высокой полной константой образования:

$$\begin{aligned}
\beta_4(\text{обр}) &= K_1(\text{обр}) \cdot K_2(\text{обр}) \cdot K_3(\text{обр}) \cdot K_4(\text{обр}) = \\
&= (1,85 \cdot 10^5) \cdot 3,2 \cdot 10^7 \cdot 14 \cdot 10 = 8,3 \cdot 10^{14}
\end{aligned}$$

Таким образом, **полная константа** образования дает возможность судить об отсутствии склонности комплекса к полной диссоциации, а **ступенчатая константа** образования свидетельствует об устойчивости отдельных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

Как правило, ступенчатые константы образования **уменьшаются** по мере возрастания числа лигандов. Например, взаимодействие такого комплексообразователя, как ион Cd^{2+} , с молекулами аммиака, выполняющими функции лиганда, протекает **поэтапно**, с постепенным уменьшением значения ступенчатой константы образования:



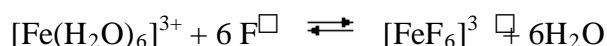
Однако бывают и исключения, например, уже указанные выше хлоридные комплексы ртути(II).

Среди причин закономерного уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов прежде всего выделяют **возрастание пространственных затруднений** в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов и **электростатическое отталкивание** одноименно заряженных лигандов.

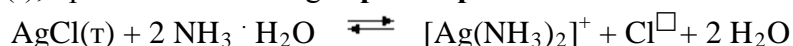
5.7. Примеры образования и разрушения комплексов

Рассмотрим некоторые примеры образования и разрушения комплексных соединений в растворе.

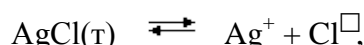
□ При растворении фторида калия в желтом растворе FeCl_3 наблюдается **обесцвечивание** последнего вследствие образования **очень прочного гексафтороферратного аниона**:



В этой реакции комплексообразования происходит замещение в комплексных аквакатионах слабо связанных с комплексообразователем молекул воды на фторид-ионы с образованием очень устойчивого комплексного аниона. При добавлении водного раствора аммиака к белому осадку хлорида серебра(I) образуется бесцветный **устойчивый ион** диамминсеребра(I), при этом осадок AgCl **растворяется**:

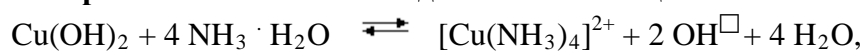


В этом случае концентрация ионов Ag^+ , присутствующих в насыщенном растворе AgCl за счет фазового равновесия

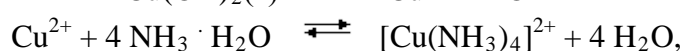
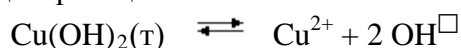


будет уменьшаться из-за их связывания в виде довольно прочных комплексных катионов диамминсеребра(I) с $\beta(\text{обр})$, равной $1,6 \cdot 10^7$. В результате произведение концентраций Ag^+ и Cl^- становится **ниже значения произведения растворимости** AgCl , и осадок растворяется.

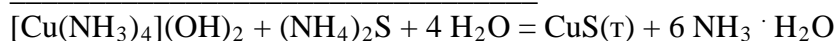
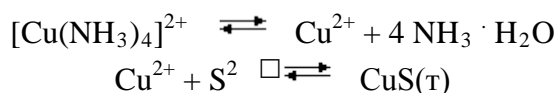
□ Голубой осадок гидроксида меди(II) под действием водного раствора аммиака также переходит в **растворимое комплексное соединение** синего цвета:



так как ион меди(II) образует очень **прочный комплексный катион** состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, с константой образования $\beta(\text{обр})$, равной $7,9 \cdot 10^{12}$. Процесс образования комплекса отвечает следующим реакциям:

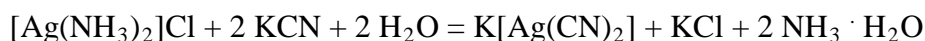


В растворе, содержащем комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, концентрация катионов Cu^{2+} весьма мала и недостаточна для достижения значения **произведения растворимости** гидроксида меди(II) ($\text{ПР} = 5,6 \cdot 10^{-20}$). Но при добавлении к раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ раствора сульфида аммония **выпадает** черный осадок CuS ($\text{ПР} = 1,4 \cdot 10^{-36}$), а комплексный ион разрушается:



Следовательно, концентрация ионов Cu^{2+} , образующихся при диссоциации комплекса – иона тетраамминмеди(II), является достаточной для достижения **произведения растворимости** сульфида меди(II). Сульфид-ионы **связывают** ионы меди в осадок, практически нерастворимый в воде, концентрация Cu^{2+} понижается, и равновесие диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ **смещается** вправо, что приводит в конечном счете к **разрушению** комплекса.

□ Образование одного **более прочного** комплексного соединения может привести в полной **диссоциации** и **разрушению** другого, **менее прочного** комплекса. Например, реакция:



является **практически необратимой** из-за большого значения **константы образования** дицианоаргентат(I)-иона. Полные константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона равны соответственно $1,6 \cdot 10^7$ и $7,1 \cdot 10^{19}$. Это значит, что комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ прочнее, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Из приведенных примеров видно, что **возможность образования комплексного соединения** в значительной мере зависит от значения **полной константы образования** □. Чем оно **больше**, тем меньше в растворе свободных ионов комплексообразователя, тем **прочнее**, устойчивее к воздействию других веществ будет данный комплекс.

Устойчивость комплексных соединений зависит от **прочности химической связи** между комплексообразователем и лигандами, поэтому в зависимости от природы последних значение константы образования меняется в широких пределах.

Константы образования некоторых комплексов (25 °C) □ □

Реакции комплексообразования	□
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$	4,4
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$

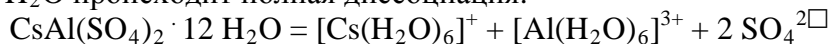
Результаты многочисленных исследований показали, что **устойчивость** комплексных соединений в ряду комплексообразователей марганец(II) – железо(II) – кобальт(II) – никель(II) – медь(II) **увеличивается**, независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый “**естественный порядок устойчивости**”.

Только в немногих случаях обнаружены отклонения от этого ряда. Расположить подобным образом другие комплексообразователи оказалось невозможным.

При кристаллизации из раствора смеси некоторых солей с одинаковыми анионами образуются так называемые **двойные соли**. Так, при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и магния, кристаллизуется **карналлит** – двойная соль состава $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, которая в водном растворе диссоциирует согласно уравнению реакции:



Точно так же при растворении в воде двойной соли – **алюмоцезиевых квасцов** состава $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ происходит полная диссоциация:



И в растворе, и в кристаллическом состоянии (в узлах кристаллической решетки) у этого соединения обнаруживаются аквакомплексы $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Поэтому координационную формулу этого соединения следует записывать как $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, а называть его сульфатом гексаакваалюминия-гексааквацезия. Что же касается карналлита, его точное название хлорид гексааквамагния-калия, а формула – $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

В то же время при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и меди(II), кристаллизуется соединение, которое и в кристаллическом состоянии, и в растворе содержит комплексный анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, полная константа образования $\beta_{\text{фбр}}$ которого равна $1,6 \cdot 10^5$. Следовательно, формулу кристаллизующегося в этом случае соединения надо записывать как $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлорокупрат(II) калия.

Таким образом, различие между комплексными соединениями и двойными солями состоит в том, что последние не координируют или очень слабо координируют анионные лиганды, и носит чисто количественный характер – они отличаются по значениям полных констант образования.

6. Квантовомеханические теории строения комплексных соединений

Теоретические представления о **природе комплексообразования возникли** из попыток дать объяснение химическому взаимодействию устойчивых молекул с ионами и атомами различных элементов – например, молекулы иода с иодид-ионом, молекулы монооксида углерода с атомами железа, кобальта, никеля и т.п.

Одновременно шел поиск причин заметной **неспецифичности** таких взаимодействий, в результате чего оказываются прочно связаны между собой и ионы, и атомы, и молекулы. Например, в хлориде дихлороакватриамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с комплексообразователем связаны и хлорид-ионы, и нейтральные молекулы аммиака и воды.

Химические связи в комплексных (**координационных**) соединениях отличаются большим разнообразием, что обусловлено всевозможными сочетаниями **ковалентных связей** разной **полярности, кратности и степени делокализации** электронных пар.

В свое время было предложено много различных теорий связи в координационных соединениях, но значительная часть этих теорий уже стала достоянием истории. В настоящем разделе рассматриваются основные понятия только **теории валентных связей** (метода валентных связей) и **теории кристаллического поля**.

6.1. Теория валентных связей

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. **Лиганд** считается **донорной частицей**, способной передать пару электронов **акцептору** – **комплексообразователю**, предоставляющему для образования связи свободные квантовые ячейки (атомные орбитали) своих энергетических уровней.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя

подверглись **гибридизации** определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует **координационному числу** комплексообразователя.

При этом часто происходит **объединение неспаренных электронов** комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число квантовых ячеек – атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит **перекрывание** соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, **упрочняя связь по дативному механизму**. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной **ковалентной** связью, достаточной **прочной** и **энергетически выгодной**.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что **структура** комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от **типа гибридизации**.

Рассмотрим образование некоторых комплексов с позиций теории валентных связей.

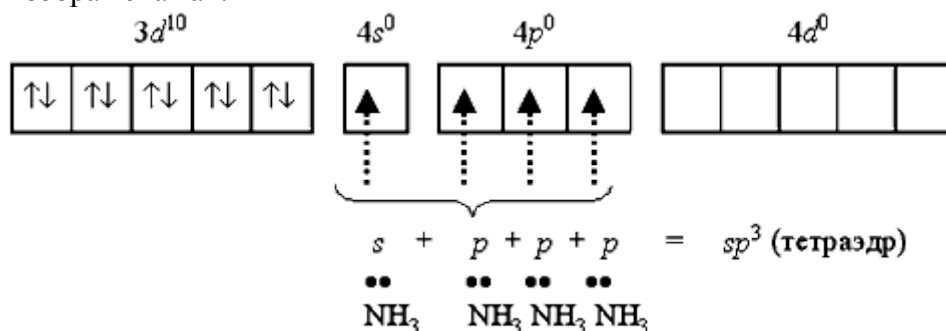
Прежде всего отметим, что валентные орбитали атомов комплексообразователей близки по энергии:

$$E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
sp	2	линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2 , d^2sp^3	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

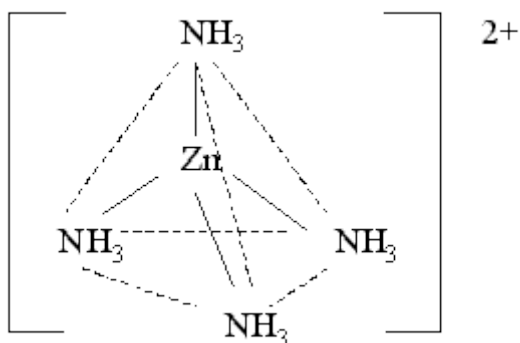
		бипирамида	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
--	--	------------	-----------------------

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



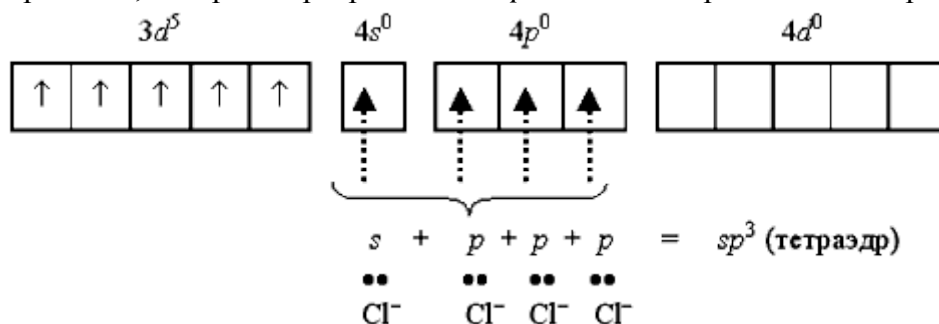
Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра.

Каждая молекула аммиака имеет неподеленную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподеленные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, то он проявляет **диамагнитные** свойства.

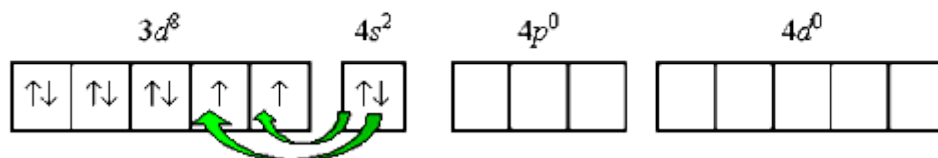
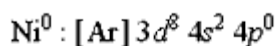
Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбитали и вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p -атомными орбиталями хлорид-ионов:



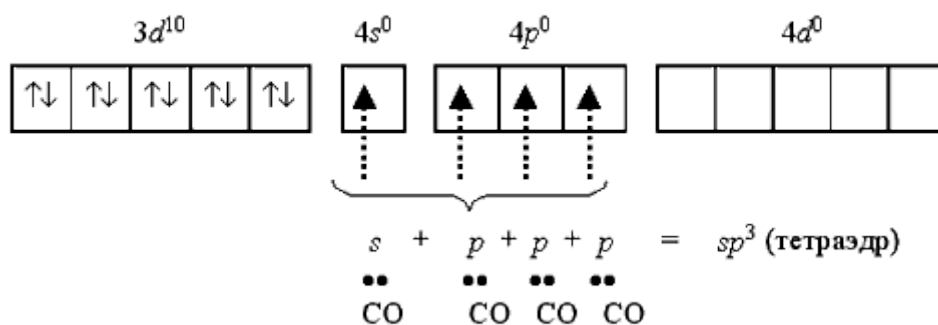
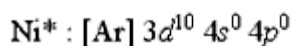
Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является **парамагнитным**, так как содержит пять неспаренных электронов.

6.2. Гибридизация орбиталей и структура комплексов

Применяя обычный алгоритм предсказания типа гибридизации атомных орбиталей в рамках метода валентных связей, можно определить **геометрию комплексов** разного состава. Для этого прежде всего необходимо написать электронную формулу валентного уровня и построить схему распределения электронов по квантовым ячейкам. Например, для нейтрального атома никеля:

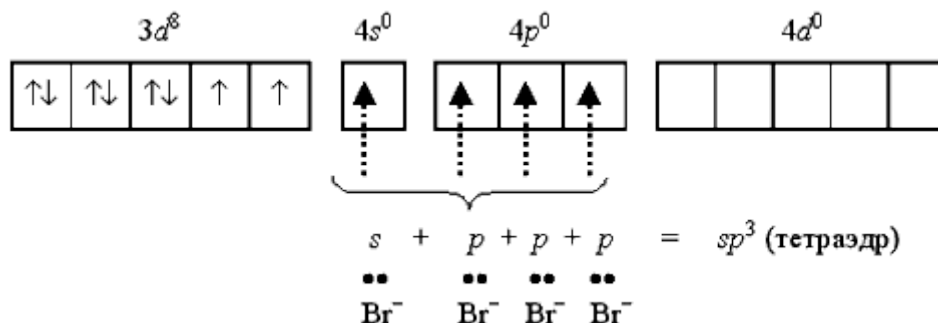


Переход 4s-электронов на 3d-подуровень превращает **парамагнитный** атом Ni^0 в **диамагнитную** частицу Ni^* :

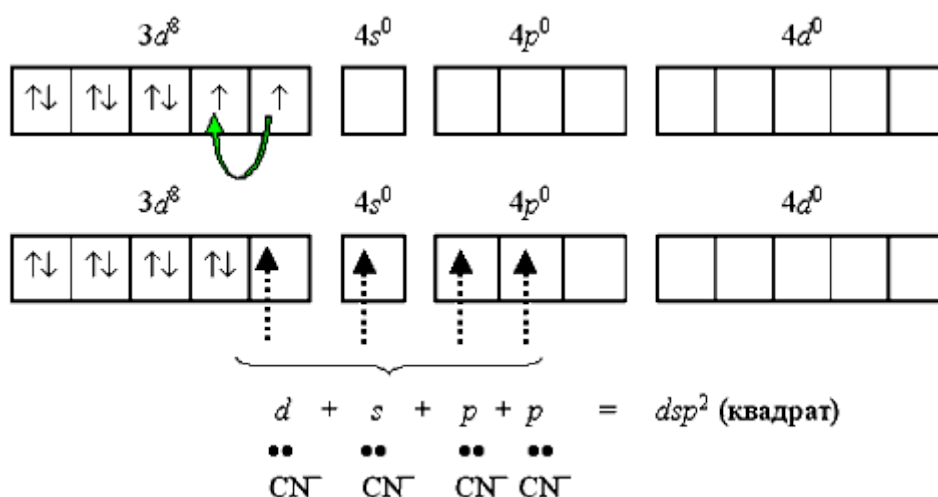


Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью.

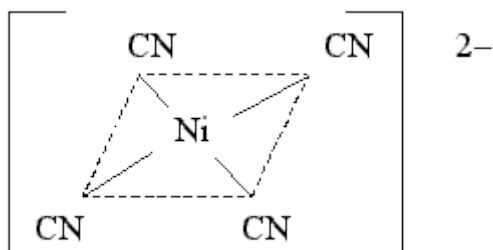
Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, то надобность в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



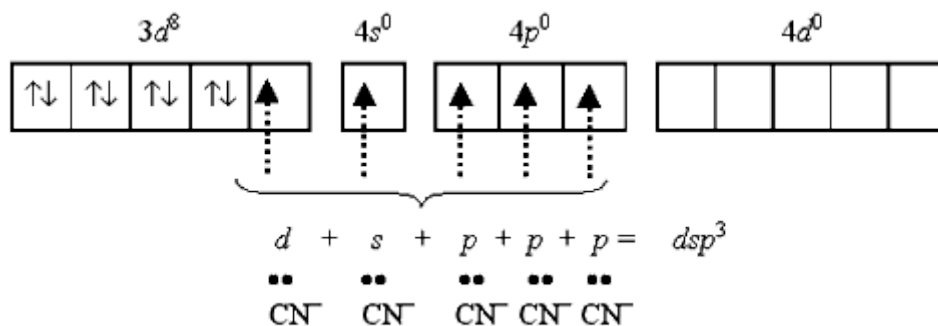
Такое строение имеет неустойчивый **парамагнитный** комплекс тетрабромоникколат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Однако при объединении двух электронов 3d-подуровня в пару и превращении одной из квантовых ячеек этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:



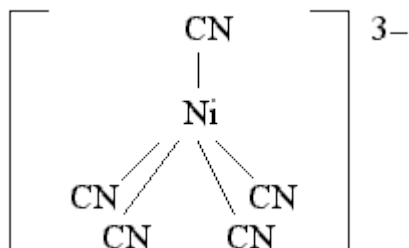
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого **диамагнитного** комплекса тетрацианоникколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4):



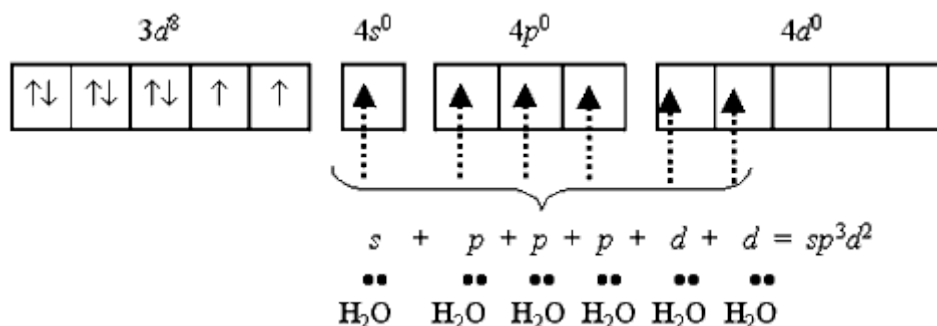
Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, можно реализовать координационное число 5:



Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникколат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:



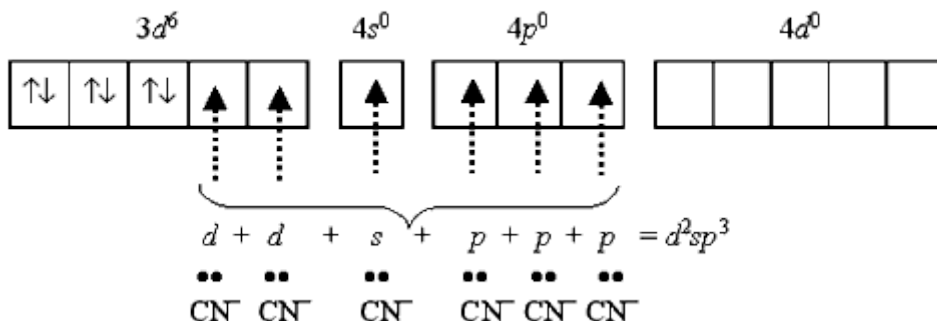
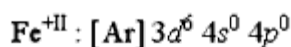
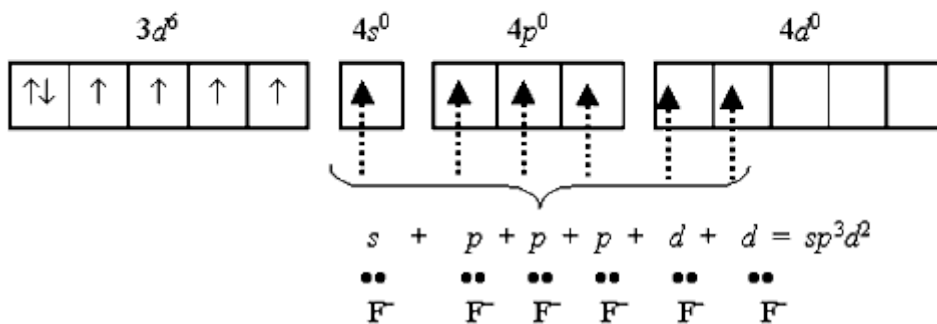
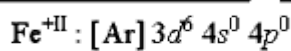
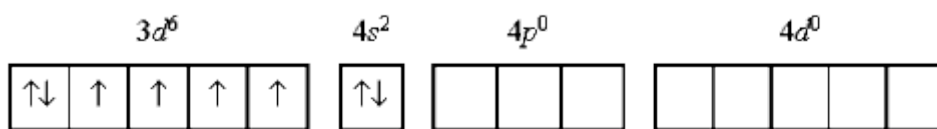
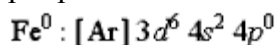
Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс, как правило, в значительной степени **парамагнитен** и называется **внешнеорбитальным** или **высокоспиновым**. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 .

Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d -подуровня, называются **внутриорбитальными** или **низкоспиновыми** и, как правило **диамагнитны** или **слабо парамагнитны** (все или почти все электроны комплексообразователя спарены, а тип гибридизации, например, d^2sp^3 или dsp^2).

При рассмотрении комплексов железа(II) обнаруживаются и внешнеорбитальные, и внутриорбитальные комплексы.



Приведенная схема показывает, как образуются **парамагнитный высокоспиновый** гексафтороферрат(II)-ион $[FeF_6]^{4-}$ и **диамагнитный низкоспиновый** гексацианоферрат(II)-ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться

данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

6.3. Теория кристаллического поля.

Теория кристаллического поля пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. В чистом виде она сейчас не применяется, так как не может объяснить образование ковалентных связей в комплексных соединениях и совершенно не учитывает истинного состояния лигандов (например, их действительных размеров) даже в случае взаимодействий, близких к чисто электростатическим.

Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной **теорией поля лигандов**, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

Однако наиболее общий подход к объяснению образования комплексных соединений дает **теория молекулярных орбиталей (МО)**, которая в настоящее время превалирует над всеми остальными. Метод молекулярных орбиталей предусматривает и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания атомных орбиталей, и всю совокупность промежуточных степеней перекрывания.

Рассмотрим основные понятия **теории кристаллического поля**, которая, как и теория валентных связей, все еще сохраняет свое значение для качественного описания химических связей в комплексных соединениях из-за большой простоты и наглядности.

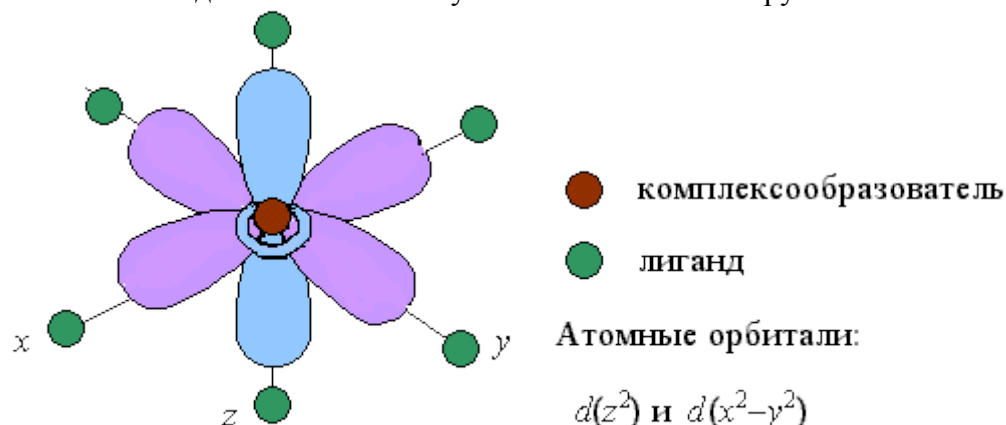
В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается **электростатической**. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (**полиэдров**) в виде **точечных зарядов**. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** (“кристаллическое поле”, если рассматривать кристалл комплексного соединения, или **поле лигандов**), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего *d*-подуровни **расщепляются**, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

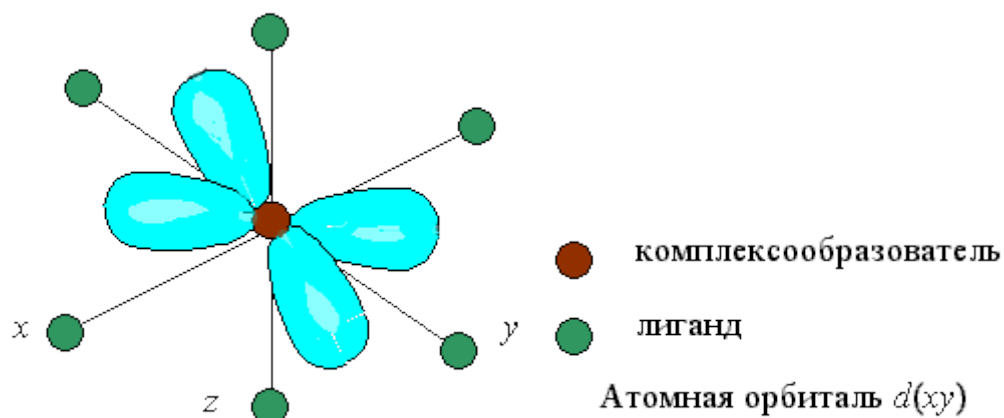
Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь M^{+n} с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3). В условном ионе M^{+n} **неодинаковы** (если лигандами являются атомные орбитали **вырожденные**).

Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные **силы отталкивания**, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**. Физической моделью

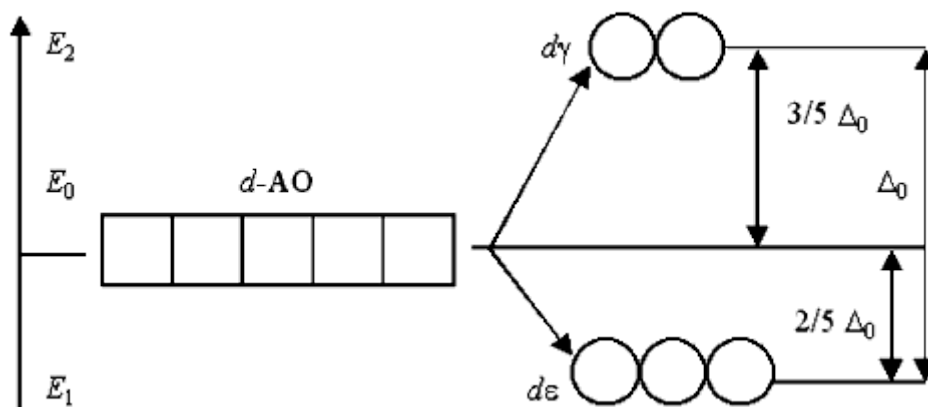
такого взаимодействия может служить сильно сжатая пружина.



Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной.



Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей – **трехкратно вырожденные орбитали** с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и **двукратно вырожденные орбитали** с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначают d_t и d_e :



Разность энергий двух новых подуровней d_t и d_e получила название **параметра расщепления Δ_0** :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Расположение двух новых энергетических подуровней d_t и d_e по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме **несимметричное**:

$$(E_2 - E_0) \neq (E_0 - E_1).$$

Квантово-механическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами **общая энергия осталась без изменения**, т.е. она должна **остаться равной** E_0 . Иначе говоря, должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 4 и 6 – **максимальное** число электронов на d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ -АО. Из этого равенства следует, что

$$(E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) = 3/2 \text{ и } (E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) = 5/2, \text{ или } E_2 - E_1 = 5/2 (E_0 - E_1), \text{ откуда } (E_0 - E_1) = 2/5 (E_2 - E_1).$$

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на d_{xy} -орбитали вызывает **уменьшение (выигрыш) энергии** на $2/5 \Delta$.

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали вызывает **увеличение (затрату) энергии** на $3/5 \Delta$.

Если заселить электронами d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали полностью, то никакого **выигрыша** энергии **не будет** (как не будет и **дополнительной затраты энергии**):

$$4 \cdot (-2/5 \Delta) + 4 \cdot (3/5 \Delta) = 0.$$

Но если исходная d -АО заселена только **частично** и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на d_{xy} -АО, то мы получим **значительный выигрыш энергии**.

Выигрыш энергии за счет **преимущественного заселения** электронами d_{xy} -атомных орбиталей называют **энергией стабилизации комплекса полем лигандов**.

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее** поле лигандов, чем **больше** значение **параметра расщепления** Δ .

Изучение параметра расщепления, как правило, основано на **спектроскопических** исследованиях. Длины волн **полос поглощения** комплексов в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с d_{xy} на $d_{x^2-y^2}$ -АО, связаны с **параметром расщепления** Δ следующим образом:

$$\Delta = 1/h \nu = E_2 - E_1 = h \nu = h c / \lambda$$

где постоянная Планка h равна $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

скорость света $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с.

Единица измерения Δ – та же, что у волнового числа $\tilde{\nu}$: что приблизительно отвечает 12 Дж/моль.

Параметр расщепления, помимо типа лиганда, зависит от **степени окисления и природы** комплексобразователя.

В комплексных соединениях, включающих комплексобразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления комплексобразователя значение Δ **увеличивается**. Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значение параметра расщепления составляет 7800 и 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 13700 и 21000 см^{-1} соответственно.

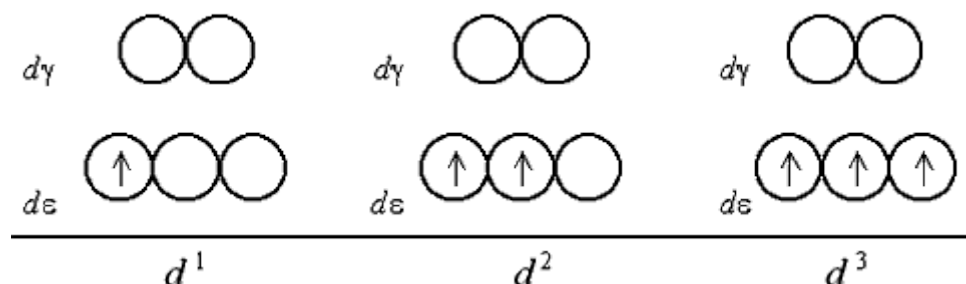
При **увеличении заряда ядра** атома-комплексобразователя Δ тоже растет. Катионы гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминродия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминиридия(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ и 77) характеризуются параметрами расщепления, равными 22900, 34100 и 41000 см^{-1} .

Зависимость Δ от природы лигандов более разнообразна. В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексобразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектروхимический ряд**, вдоль которого значение Δ монотонно **растет**:

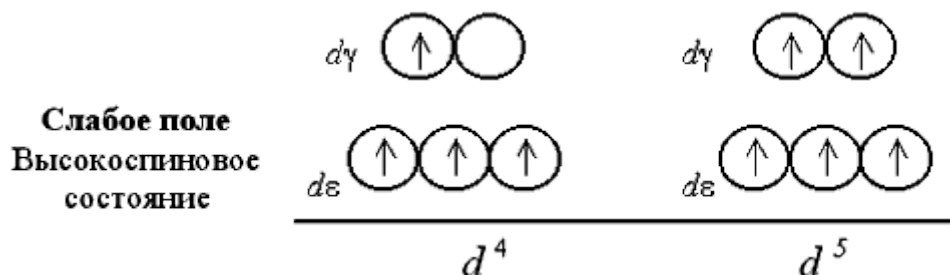
$\text{I}^- \text{ Br}^- \text{ C}^- \text{ NCS}^- \text{ NO}_3^- \text{ F}^- \text{ OH}^- \text{ H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3 \text{ NO}_2^- \text{ CN}^- \text{ NO}$
 CO .

Таким образом, наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды NO_2^- , CN^- и CO .

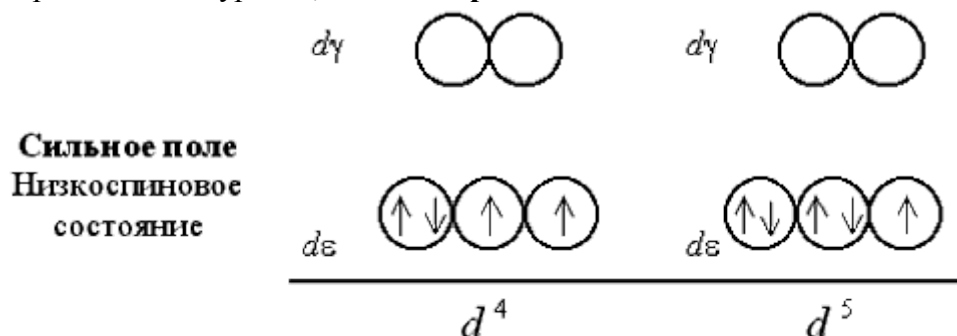
Рассмотрим распределение электронов по d_{xy} и d_{z^2} -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение d_{xy} и d_{z^2} -орбиталей происходит в полном соответствии с **правилом Гунда** и **принципом Паули**. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки d_{z^2} -подуровня:



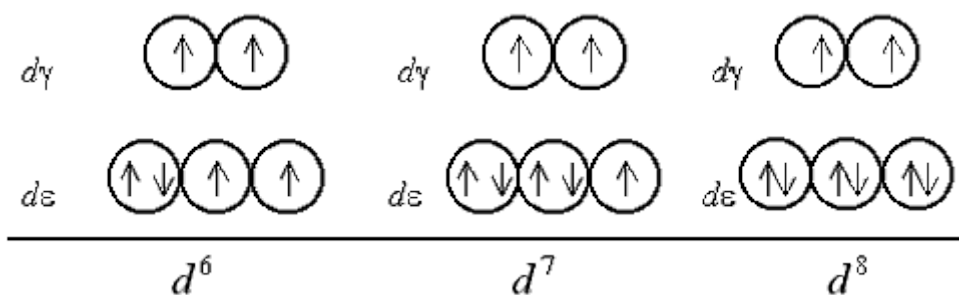
Если число электронов на d -подуровне комплексообразователя больше трех, для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий d_{xy} и d_{z^2} -орбитали; четвертый, а затем и пятый электроны заселяют квантовые ячейки d_{xy} -подуровня. При сильном поле лигандов и высоком значении Δ заселение четвертым и пятым электроном d_{xy} -подуровня исключено; происходит заполнение d_{z^2} -орбиталей.



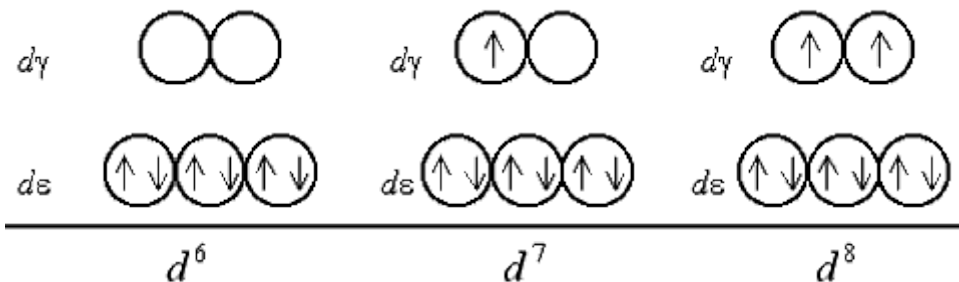
При **слабом поле лигандов** заселяющие квантовые ячейки 4 или 5 электронов имеют **параллельные спины**, поэтому получаемый комплекс оказывается сильно **парамагнитен**. В **сильном поле лигандов** образуются одна, а затем две электронные пары на d_{z^2} -подуровне, так что **парамагнетизм** комплекса оказывается гораздо слабее.



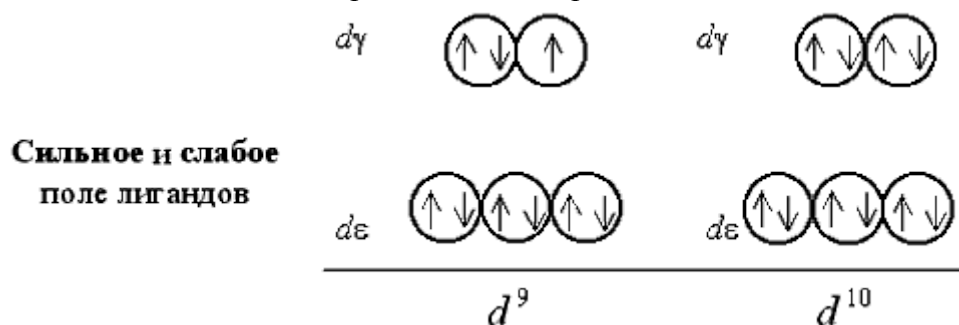
Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на d_{xy} -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):



В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет d_{xy} -АО, приводя к **диамагнетизму** комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на d_{xz} -подуровень:

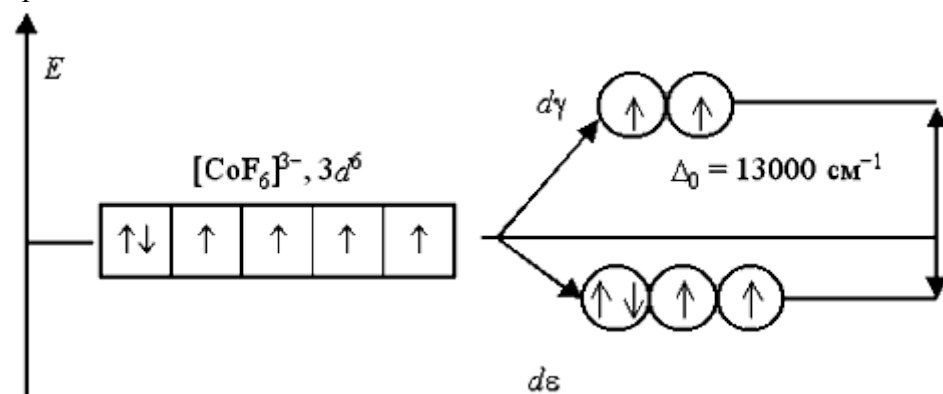


Очевидно, при восьмизлектронной конфигурации **различия в строении** между комплексами с лигандами **слабого** и **сильного поля исчезают**. Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов:

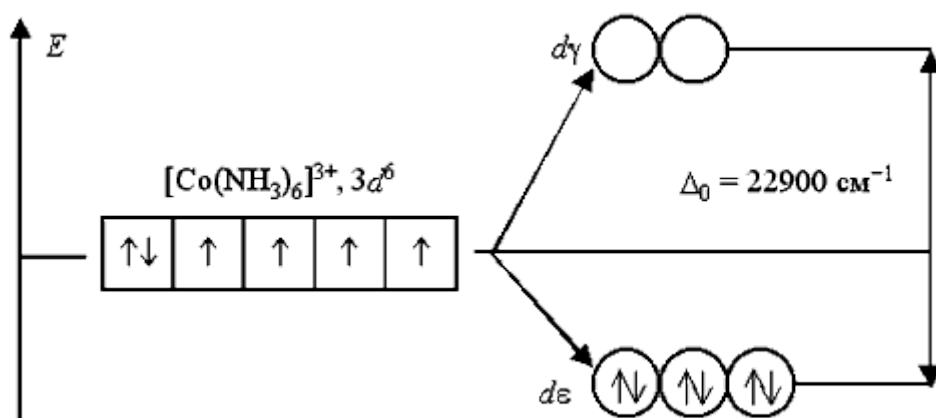


Сильное и слабое поле лигандов

Вернемся к рассмотрению электронного строения октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В соответствии с расположением в **спектрохимическом ряду**, аммиак NH_3 относится к числу лигандов **сильного поля**, а фторид-ион F^- – **слабого поля**. Следовательно, заселение электронами атомных орбиталей в данных комплексах будет происходить по схеме:

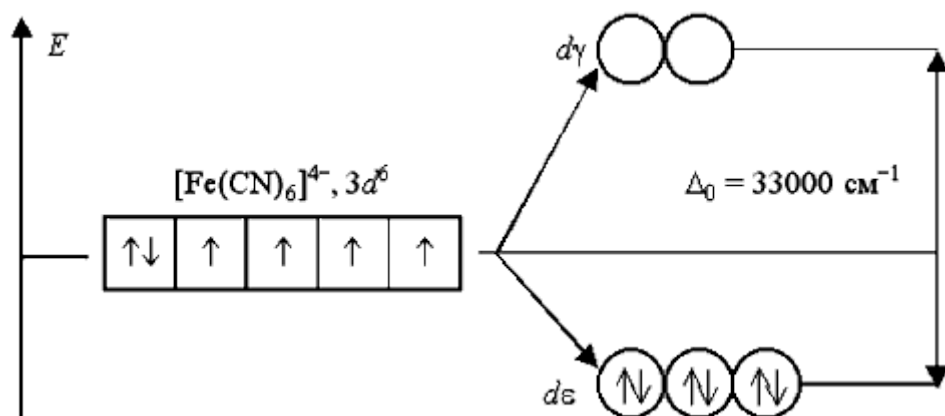
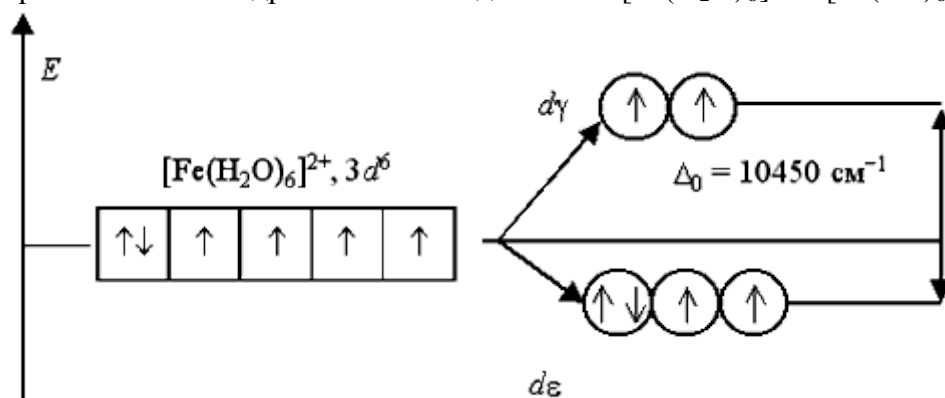


В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta_0 \approx 13000 \text{ см}^{-1}$), и все электроны исходной $3d^6$ -АО размещаются на d_{xy} и d_{xz} -орбиталях без какого-либо спаривания. Комплексный ион является **высокоспиновым** и содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он **парамагнитен**.



В ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды NH_3 создают сильное кристаллическое поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ см}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной t_{2g} -орбитали. Переход электронов с t_{2g} на e_g -орбитали **невозможен** из-за слишком **высокого энергетического барьера**. Поэтому данный комплексный катион является **низкоспиновым**, он не содержит неспаренных электронов и **диамагнитен**.

Аналогичным образом могут быть представлены схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



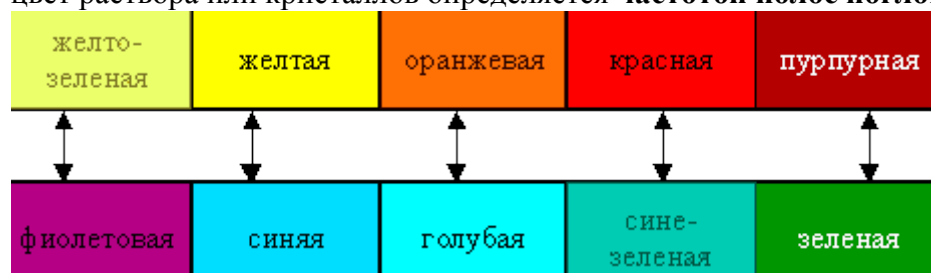
Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между t_{2g} и e_g -орбиталями не вызывает затруднений и поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как и в условном ионе Fe^{2+} . Получаемый аквакомплекс – **высокоспиновый, парамагнитный**.

Наоборот, лиганды CN^- вызывают значительное расщепление d -АО, составляющее 33000 см^{-1} . Это значит, что существует сильная **тенденция к размещению всех электронов на t_{2g} -орбиталях**. **Выигрыш энергии**, получаемый при таком заселении орбиталей, много больше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов.

6.4. Цветность комплексных соединений

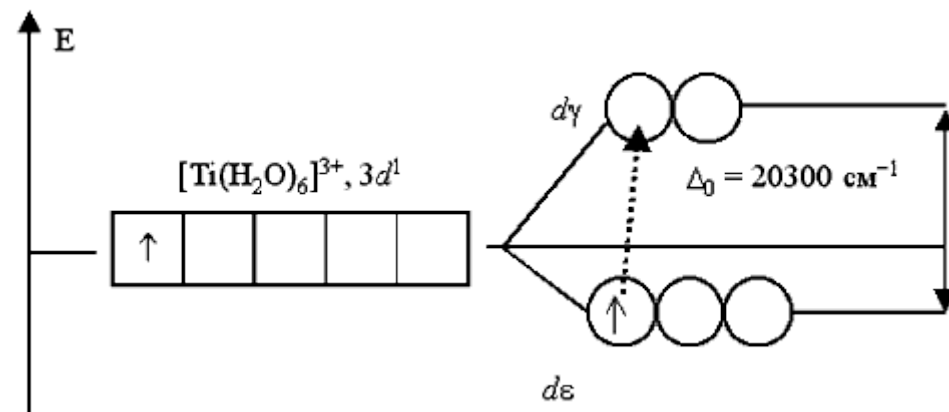
Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску, а катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ — красную. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет **видимой части спектра**, то в принципе возможны три варианта физического поведения образца: **отсутствие поглощения света** любой длины волны (образец вещества **бесцветен**, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра); **полное поглощение света** во всем интервале длин волн (образец будет казаться **черным**); наконец, **поглощение света** только **определенной длины волны** (тогда образец будет иметь **цвет, дополнительный к поглощенному** узкому участку спектра). Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется **частотой полос поглощения** видимого света:



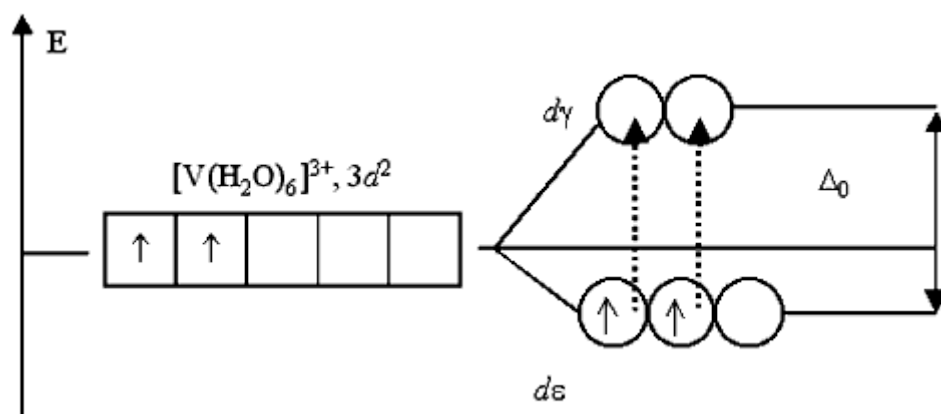
Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на d -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали d -подуровня.

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1}), единственного электрона комплексообразователя с d -АО на d -подуровень:



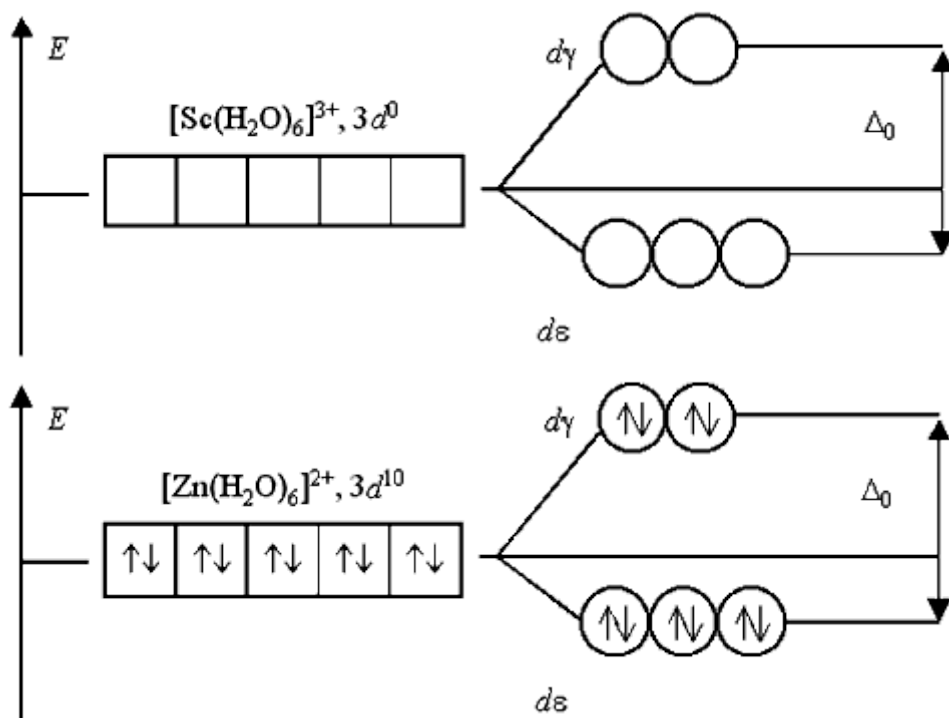
Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому).

Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации ванадия(III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают d -подуровень:



Существует всего **два варианта перехода двух электронов** на $d\gamma$ -подуровень: либо **оба** электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только **один** из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены. Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует **полоса поглощения** около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия(III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – **ярко-зеленый**.

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то **переходы электронов** с $d\epsilon$ на $d\gamma$ -подуровень или наоборот **невозможны** либо из-за **отсутствия электронов**, либо из-за **отсутствия вакантных орбиталей**. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся **бесцветными**:



Избирательность поглощения света зависит не только от **комплексообразователя** и **степени его окисления**, но и от **вида лигандов**. При замене в комплексном соединении лигандов, находящихся в левой части спектрохимического ряда, на лиганды, создающие **сильное** электростатическое поле, наблюдается **увеличение** доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света и как следствие – **уменьшение** длины волны соответствующей полосы поглощения. Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

7. Типы комплексных соединений

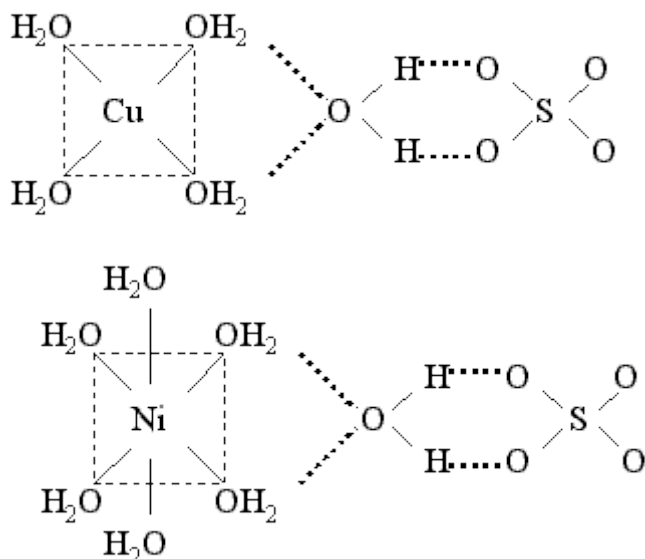
Наиболее распространенной в настоящее время является **классификация комплексных соединений** по характеру **координируемых лигандов**. Однако эта классификация в полной мере применима только для тех комплексных соединений, внутренняя сфера которых состоит из **одинаковых лигандов**. Тем не менее она позволяет объединить комплексы в определенные группы (**типы**) по общности методов синтеза и некоторых физико-химических свойств.

7.1. Аквакомплексы

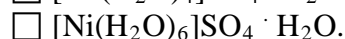
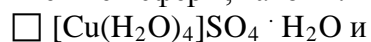
Аквакомплексы представляют собой ионы или молекулы, в которых **лигандами** служат **молекулы воды**. В водных растворах солей почти все ионы существуют в виде **акваионов**, например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т.д. При кристаллизации таких солей из водных растворов вода остается связанной с комплексообразователем: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

К аквакомплексам относятся многие кристаллогидраты, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (иначе – $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (иначе – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

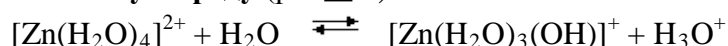
У некоторых кристаллогидратов часть молекул воды входит во внутреннюю, а остальные находятся во внешней сфере и связываются с внешнесферными ионами. Например, пентагидрат сульфата меди(II) и гептагидрат сульфата никеля(II) содержат **аквакомплексы** – катион тетрааквамеди(II) и катион гексаакваникеля(II) и слабо связанную **внешнесферную** молекулу воды, которая объединяет катионы и анионы посредством **водородных связей**:



Координационные формулы указанных соединений, учитывающие состав внутренней и внешней сферы, таковы:



Все **аквакатионы**, за исключением тех, которые образованы щелочными и щелочноземельными элементами, а также таллием(I), серебром(I) и т.п., являются **катионными кислотами**, в водном растворе **подвергаются протолизу** и создают **кислотную среду** ($\text{pH} \square 7$):

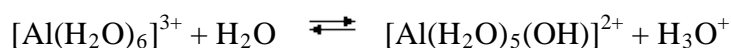


Кислотные свойства аквакомплексов выражены тем **сильнее**, чем выше **степень окисления** атома-комплексообразователя.

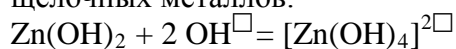
Например, значения констант кислотности для производных железа(II) и железа(III) составляют $1,8 \cdot 10^{-7}$ и $6,8 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, равновесие протолиза в случае аквакомплекса железа(III) в большей степени смещено вправо, чем для железа(II).

7.2. Гидроксикомплексы

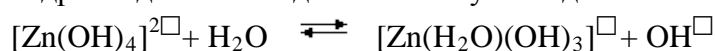
Гидроксокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы OH^- . Гидроксокомплексы образуются в реакциях **протолиза** из аквакомплексов:



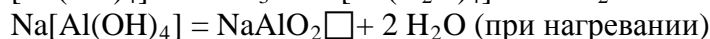
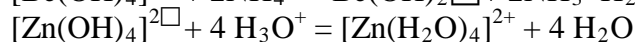
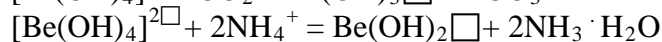
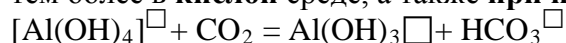
либо при растворении **амфотерных гидроксидов** в водных растворах гидроксидов щелочных металлов:



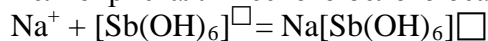
Водные растворы гидроксокомплексов имеют **щелочную реакцию**. Появление гидроксид-ионов в растворе вызвано замещением во внутренней сфере комплексов гидроксидных лигандов на молекулы воды:



Гидроксокомплексы **устойчивы** только в **сильнощелочных** растворах. В **нейтральной**, а тем более в **кислой** среде, а также **при нагревании** растворов они **разрушаются**:



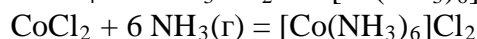
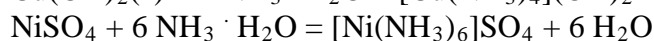
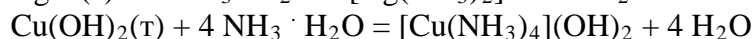
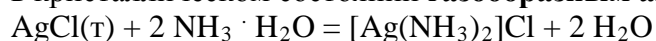
Некоторые гидроксокомплексы можно использовать в качестве реагентов для **идентификации** отдельных ионов в растворе. Например, определение присутствия катиона Na^+ иногда ведут, выделяя малорастворимый гексагидроксостибат(V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в виде мелкокристаллического белого осадка по реакции:



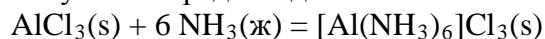
7.3. Аммиакаты

Аммиакаты – это комплексные соединения, в которых функции **лигандов** выполняют молекулы **аммиака** NH_3 . Более точное название комплексов, содержащих аммиак во внутренней сфере – **аммины**; однако молекулы NH_3 могут находиться не только во **внутренней**, но и во **внешней сфере** соединения – **аммиаката**.

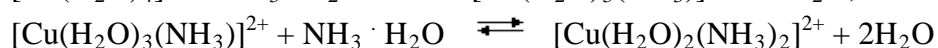
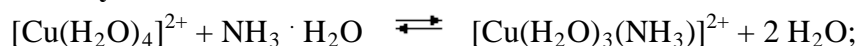
Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с **аммиаком** в **водных** или **неводных растворах**, либо **обработкой** тех же солей в кристаллическом состоянии **газообразным аммиаком**:



В тех случаях, когда аммиачный комплекс неустойчив в водном растворе, его можно получить в среде жидкого аммиака:

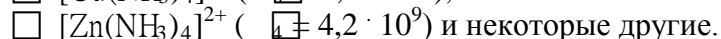
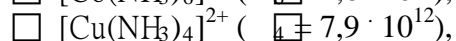
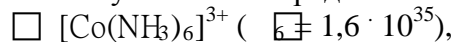


Химическая связь молекул аммиака с комплексообразователем устанавливается **через атом азота**, который служит **донором неподеленной пары электронов**. Образование амминокомплексов в водных растворах происходит путем последовательного **замещения молекул воды** во внутренней сфере аквакомплексов **на молекулы аммиака**:

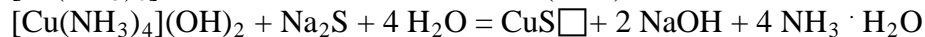
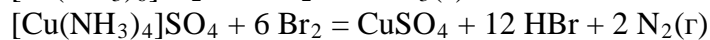
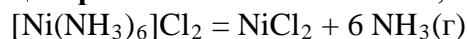


.....

Самые устойчивые среди аммиачных комплексов:



Аммиакаты **разрушаются** при любых воздействиях, которые **удаляют** (при нагревании) или **разрушают** (действием окислителя) молекулу **аммиака**, переводят аммиак в кислотной среде в **катион аммония** (катион аммония не содержит неподеленных пар электронов и поэтому не может выполнять функции лиганда), либо **связывают центральный атом** комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:

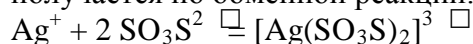


7.4. Ацидокомплексы

В **ацидокомплексах** лигандами служат **анионы кислот**, органических и неорганических:



Эту группу комплексных соединений можно подразделить на две части: комплексы с **кислородсодержащими лигандами** и комплексы с **бескислородными** (преимущественно галогенидными или псевдогалогенидными) **лигандами**. Например, к ацидокомплексам с кислородсодержащими лигандами относятся дитиосульфатоаргентат(І)-ион, который получается по обменной реакции:

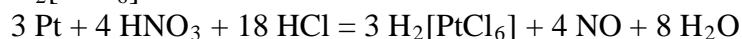


и гексанитрокобальтат(ІІІ)-ион, который осаждается в виде мелких желтых кристаллов калиевой соли при смешивании растворов, содержащих хлорид кобальта(ІІ), нитрит калия и уксусную кислоту:



В этой окислительно-восстановительной реакции происходит изменение степени окисления кобальта от +ІІ до +ІІІ. Эта реакция используется для определения примеси калия в солях натрия.

Примерами ацидокомплексов с бескислородными лигандами могут служить гексахлороплатинат(ІV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и гексацианоферрат(ІІ) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Платина химически растворяется в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (так называемой “царской водке”) с образованием гексахлороплатината(ІV) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:

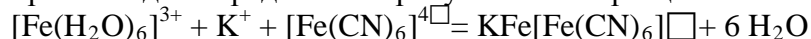


Гексахлороплатинат(ІV) водорода был первым реагентом, с применения которого началась аналитическая химия калия, рубидия и цезия, поскольку гексахлороплатинаты(ІV) этих элементов $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ малорастворимы в воде.

Гексацианоферрат(ІІ) калия образуется по реакции:

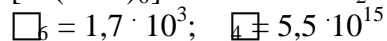
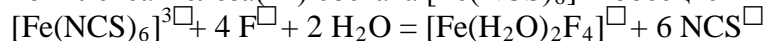


Из водного раствора гексацианоферрат(ІІ) калия выделяется в виде желтых кристаллов состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Это соединение широко используется в аналитической практике для определения присутствия в образцах катионов железа(ІІІ):



Продуктом этой реакции является малорастворимый гексацианоферрат(ІІ) железа(ІІІ)-калия $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ярко-синего цвета.

Для **разрушения** ацидокомплексов можно использовать **реакции обмена лигандов**, которые в случае **образования более прочных комплексов** идут практически до конца. Например, введение фторидсодержащего реагента в ярко-красный раствор тиоцианатного комплекса железа(ІІІ) состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ обесцвечивает его:



Другой способ **разрушения** ацидокомплекса – **связывание комплексообразователя** в виде **трудно растворимого осадка**. Так, тетраиодомеркурат(II)-ион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ разрушается под действием сульфид-ионов S^{2-} :

$$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS} \downarrow + 4\text{I}^- \quad K_{\text{пр}}(\text{HgS}) = 1,4 \cdot 10^{45}$$

7.5. Анионгалогенаты

Анионгалогенаты – комплексные соединения, в которых и **комплексообразователь**, и **лиганды** представляют собой **галогены**.

Это комплексы состава $\text{M}[\text{ЭГ}]_n$, где М – малозарядный крупный катион, например, катион щелочного металла или аммония (а также алкил- или ариламмония, фосфония, арсония и другие комплексные катионы с достаточно низкой поляризуемостью); Э – **галоген-комплексообразователь**, атом или молекула, обычно имеющий невысокую электроотрицательность (иод, бром, реже хлор); Г – **галогенидные лиганды**.

Степень окисления комплексообразователя Э в анионгалогенатах может быть

☐ **положительной**, например, в $[\text{I}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^+$,

☐ **нулевой** – как в $[(\text{I}_2)^0(\text{I}_3)_2]^{2-}$ и

☐ **отрицательной** в $[\text{I}^-(\text{I}_2)]^-$.

Анионгалогенаты подразделяются на две большие группы:

☐ **изополигалогенаты** ($\text{Э} = \text{Г}$)

☐ $= \text{Г}$

☐ **гетерополигалогенаты** ($\text{Э} \neq \text{Г}$)

☐ $\neq \text{Г}$

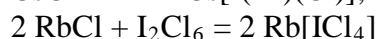
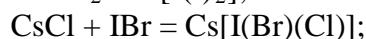
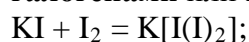
☐ $\neq \text{Г}$

☐ $\neq \text{Г}$

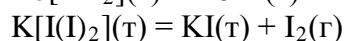
☐ $\neq \text{Г}$

К первой группе, например, относятся диiodoiodат(I) цезия и дибромобромат(I) рубидия – $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Rb}[\text{Br}(\text{Br}_2)]$, а ко второй – хлоробромiodат(I) цезия, тетрахлорiodат(III) аммония, фторотрихлорiodат(III) цезия и bromiodiodат(I) цезия – $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})(\text{Cl})]$, $\text{NH}_4[\text{ICl}_4]$, $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl}_3\text{F})]$ и $\text{Cs}[\text{I}(\text{I})(\text{Br})]$.

Анионгалогенаты получают при взаимодействии в растворе солей-галогенидов с **галогенами** или **межгалогенными соединениями**:



Анионгалогенаты при нагревании легко **разлагаются** с выделением свободных **галогенов** или **межгалогенных соединений** и солей-галогенидов, причем в составе соли всегда оказывается самый электроотрицательный из галогенов:



7.6. Катионгалогены

Катионгалогены – это соединения, содержащие катионы, в которых и **комплексообразователь**, и **лиганды** – **галогены**. Катионгалогены имеют состав

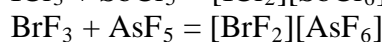
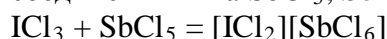
$[\text{ЭГ}]_n^+[\text{Z}]^m$, где Э – галоген-комплексообразователь; Г – галоген

☐ и Г

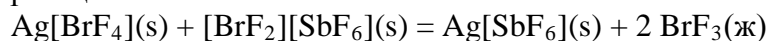
Z – анион типа $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ и т.п.

Все **катионгалогены** – **сильнейшие окислители**. Они бурно реагируют с водой и органическими растворителями.

Синтез катионгалогенов возможен только с участием **сильных акцепторов галогенидных ионов** в средах, не содержащих восстановителей. Растворителями и одновременно реагентами-поставщиками противоионов комплекса здесь служат соединения типа SbCl_5 , SbF_5 , PF_5 , BF_3 :



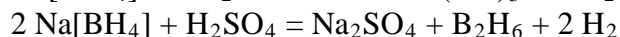
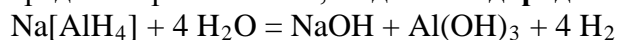
В среде межгалогенных соединений **анионгалогенаты** и **катионгалогены** взаимодействуют как **кислоты** и **основания**. Например, в жидком трифториде брома идет реакция:



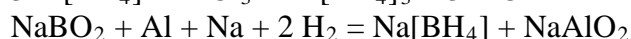
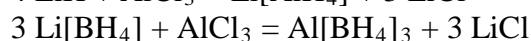
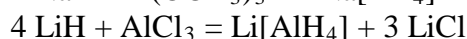
7.7. Гидридные комплексы

Гидридные комплексы содержат в качестве лиганда гидридный ион H^- . Комплексообразователи в гидридных комплексах чаще всего элементы IIIA-группы – **бор, алюминий, галлий, индий, таллий**. В ряду $[\text{BH}_4]^- < [\text{AlH}_4]^- < [\text{GaH}_4]^-$ устойчивость гидридных комплексов падает.

Гидридные комплексы – **сильнейшие восстановители**. Под действием кислот и в водной среде они разлагаются, выделяя **водород**:

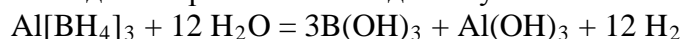


Для синтеза гидридных комплексов используют реакции:



Последнюю из указанных реакций ведут в автоклаве под давлением 5-10 атм.

Тетрагидридоборат алюминия $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ – самое летучее из всех известных соединений алюминия (температура кипения $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ равна $44,5^\circ\text{C}$); на воздухе самовоспламеняется, а с водой энергично взаимодействует:



7.8. Карбонильные комплексы. Комплексные соединения, в которых лигандом является карбонил – монооксид углерода CO , называются **карбонильными**. Степень окисления металла в комплексных карбонилах, как правило, нулевая.

Карбонильные комплексы в обычных условиях – кристаллические вещества или жидкости, легколетучие и обладающими низкими температурами плавления и кипения:

соединение	температура плавления, $^\circ\text{C}$	соединение	температура плавления, $^\circ\text{C}$
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$	177
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	< 20
$[\text{W}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	51
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	154 (разл.)	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	< 19

Карбонильные комплексы *d*-элементов, как правило, диамагнитны. Они практически нерастворимы в воде и относятся к категории неэлектролитов, но хорошо растворимы в органических растворителях; так же, как монооксид углерода, они весьма токсичны.

Значения координационного числа центральных атомов в карбонильных комплексах можно определить с помощью **правила Сиджвика**. В соответствии с этим правилом при образовании карбонильных (и не только карбонильных) комплексов вокруг металла создается **устойчивая внешняя 18-электронная оболочка** из *s*-, *p*- и *d*-электронов комплексообразователя и электронных пар лигандов.

Например, атом железа(0) имеет конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, т.е. восемь внешних (валентных) электронов. Для образования устойчивой 18 электронной конфигурации недостает $(18 - 8) = 10$ электронов. Эти 10 электронов (5 электронных пар) центральный атом Fe^0 получает от пяти молекул CO , каждая из которых является донором одной электронной пары.

Отсюда состав карбонильного комплекса железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (пентакарбонилжелезо).

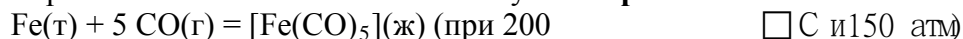
Точно так же для никеля(0) с конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ до устойчивой конфигурации не будет хватать $(18 - 10) = 8$ электронов, а число карбонильных лигандов составит $8/2 = 4$. Формула комплекса $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (тетракарбонилникель).

Более сложный для рассмотрения случай – карбонильный комплекс кобальта(0). Центальному атому Co^0 с электронной конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ до устойчивой конфигурации не будет хватать $(18 - 9) = 9$ электронов. Число предполагаемых карбонильных лигандов: $9/2 = 4,5(?)$.

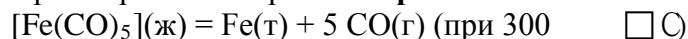
Так как каждый карбонильный лиганд может передать атому кобальта только пару электронов, то вначале будет получаться **неустойчивый комплексный радикал** $[\text{Co}(\text{CO})_4]$, содержащий 17 электронов, в том числе один неспаренный электрон у атома кобальта. В этом случае образование 18-электронной оболочки происходит путем **димеризации** – объединения двух радикалов связью металл - металл с получением комплекса состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Помимо димеризации, образование устойчивой 18-электронной оболочки может быть достигнуто при образовании карбонильного комплексного иона. Например, для ванадия(0) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ до устойчивой конфигурации не будет хватать $(18 - 5) = 13$ электронов. Карбонильные лиганды передадут атому ванадия $6 \times 2 = 12$ электронов, и получится неустойчивый комплекс-радикал состава $[\text{V}(\text{CO})_6]$ содержащий 17 электронов. Упрочнение комплекса за счет превращения электронной оболочки в 18-электронную будет достигаться превращением ванадия(0) в ванадий(I) при образовании гексакарбонилванадата(II) калия состава $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$.

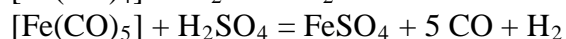
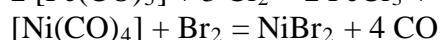
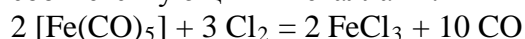
Карбонильные комплексы часто получают **прямым синтезом**:



При нагревании карбонилы **разлагаются**:



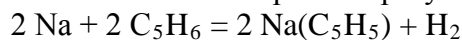
Карбонильные комплексы, растворенные в тетрахлориде углерода, энергично взаимодействуют с галогенами, а кислоты реагируют с карбонилами, как с соответствующими металлами:



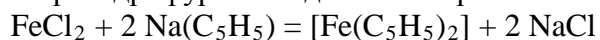
7.9. Комплексы

π-комплексы (пи-комплексы) – это комплексные соединения, в которых в роли лигандов фигурируют **ненасыщенные органические молекулы** типа этилена, цикlopentadiена, бензола и т.п.

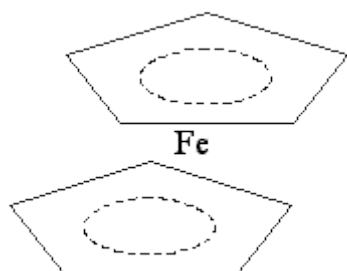
Наиболее известным примером таких комплексов служит **ферроцен** – бис(циклопентадиенил)железо состава $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. Цикlopentadiен C_5H_6 – соединение с двумя двойными связями. Он является очень слабой кислотой. При взаимодействии с металлическим натрием образуется цикlopentadiенилнатрий $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ с анионом C_5H_5^- .



При действии цикlopentadiенилнатрия $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ на соль железа(II) в среде тетрагидрофурана выделяются оранжевые кристаллы бис(циклопентадиенил)железа:



Структура этого соединения напоминает сэндвич или бутерброд:



Комплекс **диамагнитен**, а **комплексобразователь** – $\text{Fe}(\text{II})$ находится **между** циклическими анионами C_5H_5^- на равном расстоянии от всех атомов углерода.

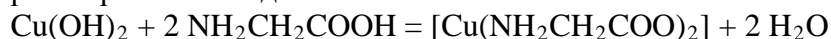
Выделить в бис(циклопентадиенил)железе отдельные ковалентные связи между комплексообразователем и атомами лиганда нельзя: центральный атом образует связь со всей электронной системой лиганда.

В частице **ферроцена** донором электронных пар являются **циклопентадиенил-ионы**, каждый из которых предоставляет по три пары электронов. **Акцепторами** этих электронных пар служат sp^3d^2 -гибридные орбитали железа(II).

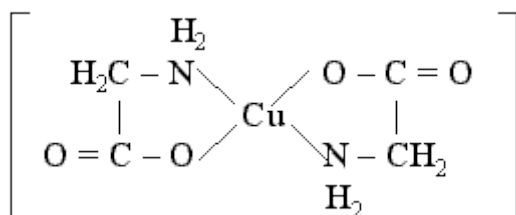
Поскольку образуются шесть многоцентровых связей, которые упрочняются **по дативному механизму** (за счет электронных пар атома железа), валентные штрихи, обозначающие связь металл – лиганд, теряют свой обычный смысл. Следовательно, к комплексам относят те комплексы, у которых в образовании связи $M - L$ участвуют электроны всего лиганда, а не какого-либо отдельного атома.

7.10. Хелаты

Хелаты, или циклические комплексные соединения. Хелатами называют комплексные соединения, внутренняя сфера которых состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь. Например, **аминоуксусная кислота (глицин)** может реагировать с гидроксидом меди с образованием сине-фиолетового прочного комплекса, растворимого в воде:

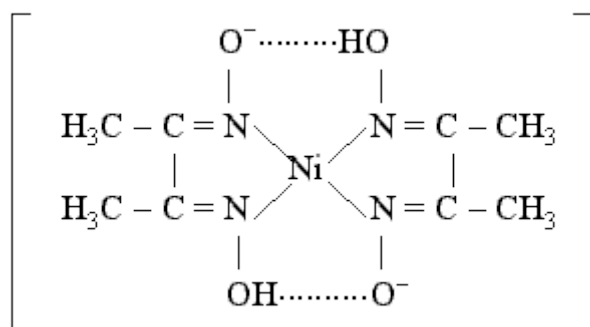


Лиганд $NH_2CH_2COO^-$ (глицинат-ион) относят к категории **бидентатных** лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем – через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы:

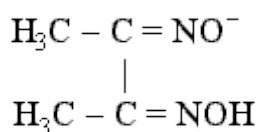


Внутренняя сфера комплекса содержит два **замкнутых пятичленных цикла**, в связи с чем полученный комплекс отличается **высокой устойчивостью**. Константа образования диглицинатомеди(II) равна $1,8 \cdot 10^{15}$.

Важное значение в химико-аналитической практике имеет открытая **Л. А. Чугаевым** реакция взаимодействия **диметилглиоксима** с катионами никеля(II) в аммиачной среде, приводящая к образованию малорастворимого ярко-красного комплексного соединения бис(диметилглиоксимато)никеля(II)



Функции лиганда в этом комплексном соединении выполняет диметилглиоксимат-анион



образующий две химические связи с комплексообразователем, вследствие чего получаются два пятичленных циклических фрагмента, упрочняющих комплекс.

Строение получаемого хелата плоское; благодаря внутримолекулярным водородным связям (между лигандами) образуются еще две шестичленные циклические группировки, включающие атомы никеля и стабилизирующие частицу комплекса.

Реакция Чугаева очень чувствительна и селективна по отношению к катионам никеля(II) и позволяют уверенно определить его присутствие в любых химических объектах, а получаемый хелатный комплекс используется как пигмент.

7.11. Многоядерные комплексные соединения.

К этому типу комплексов относят

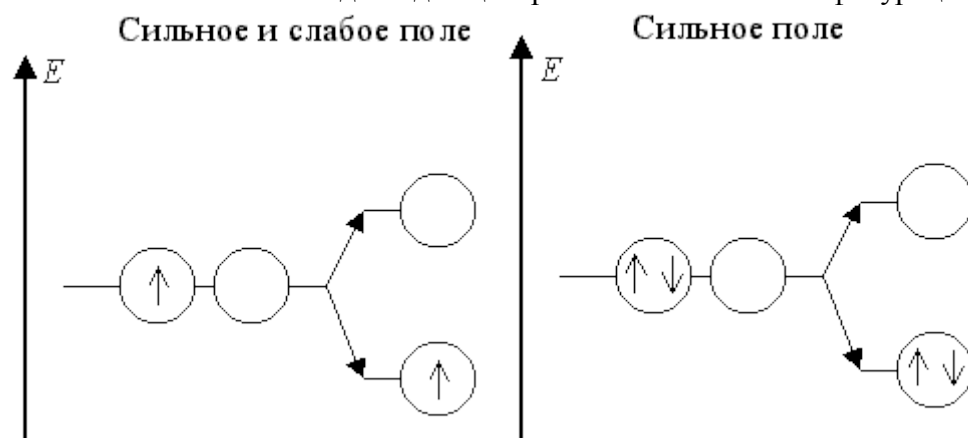
- **кластеры**
- **мостиковые соединения**
- **изо- и гетерополисоединения**

Эти типы комплексов обычно рассматриваются при изучении химии элементов по группам Периодической системы.

Эффект Яна - Теллера (общие сведения)

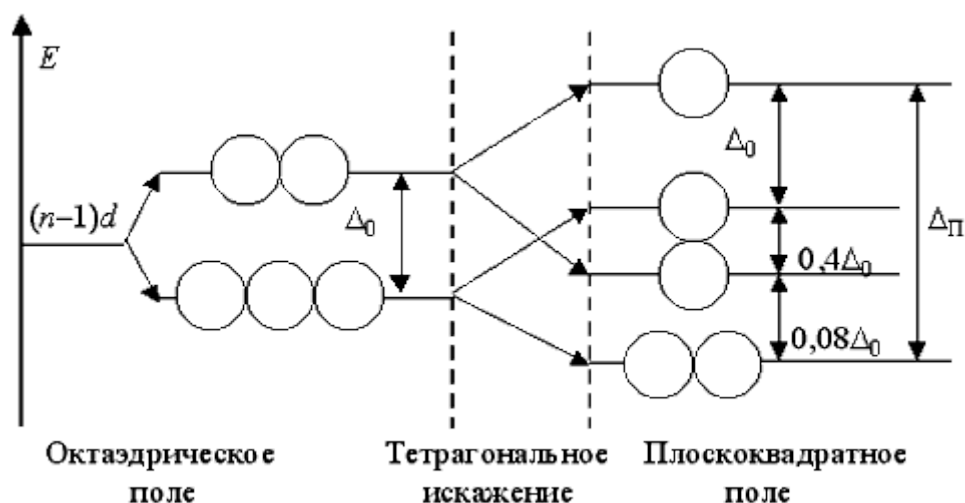
Теория кристаллического поля предсказывает, что когда в октаэдрическом поле лигандов на $d\gamma$ -подуровне центрального атома одна орбиталь занята неспаренным электроном или парой электронов, а вторая орбиталь свободна, то происходит **снятие энергетического вырождения $d\gamma$ -подуровня** (разделение дважды вырожденного дублета на два невырожденных синглета) - **эффект Яна - Теллера**.

В **слабом** поле лигандов это имеет место для центральных атомов с конфигурацией $d\epsilon^3 d\gamma^1$ и в **сильном** поле лигандов - для центральных атомов с конфигурациями $d\epsilon^6 d\gamma^1$ и $d\epsilon^6 d\gamma^2$:



Оставшаяся свободной $d\gamma$ -АО участвует в dsp^3d -гибридизации. Примерами октаэдрических частиц с такими центральными атомами в слабом поле являются комплексы $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, а в сильном поле $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ и $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$.

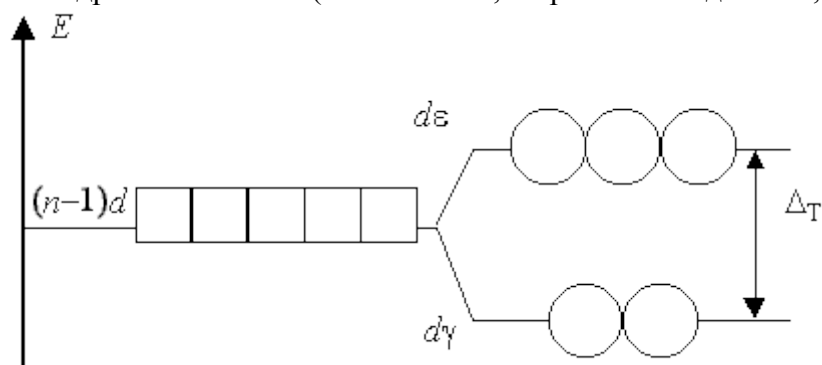
В геометрическом смысле эффект Яна - Теллера приводит к тетрагональному искажению октаэдрической формы комплексов $[\text{ML}_6]$ с dsp^3d -гибридизацией орбиталей центрального атома, т.е. чаще всего к удлинению двух осевых связей М - L и укорочению четырех экваториальных связей М - L (реже - наоборот). Большое **тетрагональное искажение** приводит к октаэдру, сильно вытянутому вдоль выбранной оси. Поэтому наблюдается почти полное исчезновение влияния двух осевых лигандов, и в гибрилизации прекращается участие одной np - и одной nd -АО. Формула гибридизованных орбиталей уменьшается на pd , т.е. реализуется dsp^2 -гибридизация.



В этом случае **октаэдрический** комплекс $[ML_6]$ фактически превращается в **плоскоквадратный** $[ML_4]$. При этом снимается также вырождение $d\varepsilon$ -подуровня. Поэтому, например, атом Ni^{II} в сильном поле лигандов часто образует не октаэдрические, а плоскоквадратные комплексы типа $[Ni(CN)_6]^{2-}$, а для центральных атомов Pd^{II} и Pt^{II} все комплексы будут плоскоквадратными.

Тетраэдрическое поле лигандов (общие сведения)

Помимо октаэдрического, существует другое высокосимметричное и достаточно распространенное **тетраэдрическое** поле лигандов, где $(n-1)d$ -подуровень центрального атома с КЧ = 4 расщепляется иначе, чем в октаэдрическом поле. Очевидно, что сила поля четырех лигандов **меньше** силы поля октаэдрического поля, и **параметр расщепления тетраэдрическим полем** Δ_T всегда меньше, чем для октаэдрического поля (и составляет, по расчетным данным, $0,44\Delta_0$).



Для $3d$ -элементов с незаполненным $3d$ -подуровнем образование **тетраэдрических** комплексов происходит только в **слабом** поле лигандов; в **сильном** поле формируются **плоскоквадратные** комплексы (КЧ = 4).

При конфигурации $3d^{10}$ всегда образуются **тетраэдрические** комплексы (проявление эффекта Яна - Теллера невозможно).

В зависимости от числа $3d$ -электронов осуществляются **различные типы тетраэдрической гибридизации**:

Электронная конфигурация	Тип гибридизации	Форма частиц
nd^1, nd^2	d^3s	Тетраэдрическая
nd^3	d^2sp	Плоскоквадратная
$nd^4, nd^5, nd^6, nd^7, nd^8, nd^9, nd^{10}$	sp^3	Тетраэдрическая

Например, в **тетраэдрических** комплексах с центральным атомом Fe^{III} (d^5) реализуется sp^3 -гибридизация; в ней участвуют 4s- и 4p-АО железа (поскольку все 3d-АО железа заняты неспаренными электронами - **поле лигандов слабое**).

Примерами **тетраэдрических** частиц с центральными атомами 3d-элементов являются:

$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$	(d0),	$\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$	(d1),
$\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$	(d2),	$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$	(d3),
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$	(d5),	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	(d6),
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	(d7),	$[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	(d8),
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4]^{2-}$ (d9) и $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{I}_3]^-$ (d10).			

8. Элементы Периодической системы Д.И. Менделеева: способность к образованию комплексов

Способность химического элемента образовывать комплексы является одним из его важнейших свойств и определяется в основном **строением электронной оболочки**, т.е. положением элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева. Под способностью элемента к комплексообразованию можно понимать как устойчивость образуемых ими комплексов, так и разнообразие их типов.

Для **качественной** сравнительной характеристики комплексообразующей способности элементов целесообразнее использовать способность элементов давать наибольшее количество комплексных соединений основных типов. Элементы, образующие лишь отдельные типы комплексных соединений, будем называть **нетипичными комплексообразователями**.

Ниже приводится краткий обзор комплексообразующей способности элементов в соответствии с их расположением в Периодической системе.

8.1. Элементы s-секции

s-элементы не относятся к типичным комплексообразователям (за исключением **бериллия** и отчасти **магния**). Для бериллия известен широкий круг комплексных ионов, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, и внутрикомплексных соединений, причем в большинстве комплексов бериллия **во внутреннюю сферу входят кислородсодержащие лиганды**.

Способность к комплексообразованию во IIА-группе резко уменьшается по ряду Be

\square Ca \square Sr \square Ba \square Ra

устойчивых комплексных соединений.

\square Mg

и уже кал

8.2. Элементы p-секции

p-элементы могут быть, в зависимости от положения в Периодической системе, и **типичными комплексообразователями**, и служить **лигандами**.

Для **галогенов** более характерна роль лигандов. Однако в **анионгалогенатах** такие элементы VIIА-группы, как At, I, Br выполняют и функции комплексообразователей.

У элементов VIA-группы - **халькогенов** - способность к комплексообразованию увеличивается от **кислорода** к **полонию**, по мере увеличения металличности. Теллур и полоний являются комплексообразователями в различных **ацидокомплексах** типа $\text{Cs}[\text{TeBr}_6]$.

Среди элементов VA и IVA-групп наибольшей склонностью к комплексообразованию обладают Sb, Bi, Sn и Pb, причем эти элементы образуют и различные **многоядерные** комплексные соединения.

Все элементы IIIА-обладают достаточно **высокой комплексообразующей способностью**. Минимальная способность к комплексообразованию наблюдается у элементов VIIА-группы.

8.3. Элементы d-секции

d-элементы, как правило, являются **типичными комплексообразователями**, причем максимальная способность к комплексообразованию принадлежит элементам VIIБ-

группы. Вообще говоря, для d -элементов известны почти все типы комплексных соединений.

Характерной особенностью d -элементов является их способность образовывать прочные комплексы не только с анионными лигандами, но и с нейтральными, например, с молекулами CO, NH₃, H₂O, NO, ненасыщенными углеводородами и т.д.

Во многих комплексных соединениях d -элементы находятся в **низшей** степени окисления (часто – **нулевой**). Пониженная степень окисления элемента-комплексобразователя **стабилизируется** наличием d (d^0) связи с участием заполненных электронами орбиталей комплексобразователя и вакантных орбиталей лигандов.

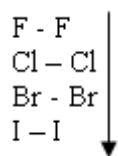
8.4. Лантаноиды и актиноиды

f -элементы Периодической системы, подобно бору и алюминию, образуют различные комплексные соединения, которые, однако, **более устойчивы**, чем производные В и Al. Особенно характерными для f -элементов являются комплексы с кислородсодержащими лигандами. Но, в отличие от d -элементов, лантаноиды ($4f$ -элементы) образуют сравнительно **небольшое число** комплексов. Это объясняется неспособностью внутренних f -орбиталей к гибридизации, которая могла бы привести к появлению прочных ковалентных связей, а также более значительными размерами ионов $4f$ -элементов по сравнению с ионами d -элементов. Увеличение размеров ионов приводит к ослаблению электростатического притяжения комплексобразователя и лигандов. В комплексах с участием $4f$ -элементов связи металл-лиганд носят почти исключительно **ионный** характер.

Актинοиды ($5f$ -элементы) более склонны к образованию комплексов, чем лантаноиды ($4f$ -элементы). Это различие вызвано участием $5f$ -орбиталей в гибридизации с образованием ковалентных связей с лигандами. Энергия $5f$ -, $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -орбиталей сравнимы между собой и, следовательно, переход электронов с одной атомной орбитали на другую не **требует существенной затраты энергии**. Поэтому часто для $5f$ -элементов невозможно точно указать, какие именно орбитали участвуют в образовании связей в комплексах, а также определить характер данной связи как ионной или ковалентной.

ТЕМА 10. ГАЛОГЕНЫ - ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.

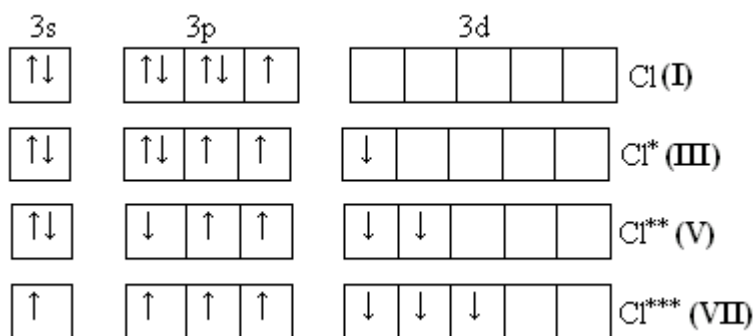
К элементам главной подгруппы VII группы относятся фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I, аstat At. Соответственно электронной конфигурации атомов (одинаковая структура внешнего и предвнешнего электронных слоев) бром, иод и аstat объединяют в подгруппу брома; фтор и хлор относят к типическим элементам. В ряду F—Cl—Br—I—At радиус атомов увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Это свидетельствует об ослаблении признаков неметаллического элемента: фтор — наиболее ярко выраженный элемент-неметалл, а аstat проявляет уже некоторые признаки элемента-металла.



1. Общая характеристика элементов

Элементы фтор, хлор, бром, иод, аstat составляют главную подгруппу VII группы – семейство **галогенов** (в переводе с греческого соль рождающие). Объясняется их способностью образовывать бинарные соединения типа NaCl за счёт проявления ими окислительных свойств.

На внешнем уровне у них 7 электронов ns^2np^5 , электронная конфигурация обуславливает характерную степень окисления всех элементов в их соединениях (-1). В то же время для хлора, брома и иода известны соединения, где их степени окисления имеют положительные значения: +1, +3, +5, +7.



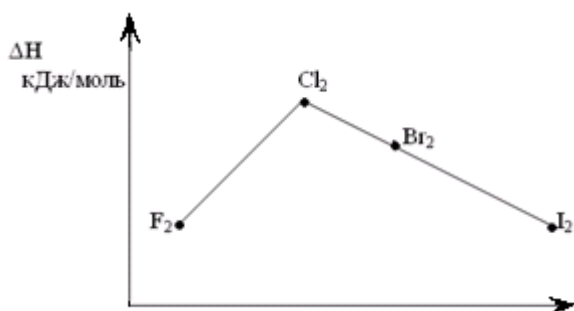
До завершения оболочки не достаёт 1 электрона. Поэтому галогены – сильные окислители. Это типичные неметаллы (за исключением At, и отчасти иода). Обладают большим сродством к электрону (сродство к электрону – энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона).

Легко присоединяют электрон $\text{Э} + e^- = \text{Э}^-$, достраивая электронную оболочку до устойчивой оболочки атомов ближайших благородных газов. Радиус иона больше радиуса атома, так как при присоединении электронов радиус увеличивается. Окислительная способность (т.е. способность присоединять электроны у галогенов уменьшается от F к At). Поэтому фтор вытесняет все следующие за ним галогены, у йода и астата появляются металлические признаки.

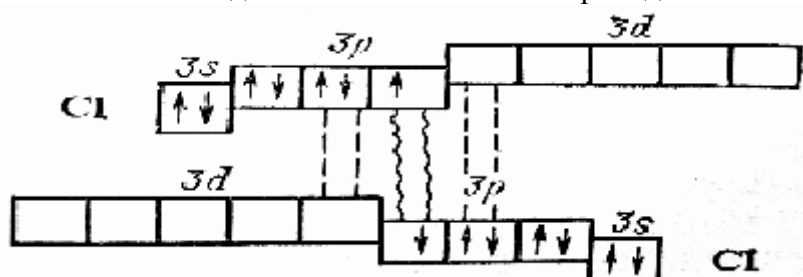
При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ, состоящих из двухатомных молекул типа Hal_2 - F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Сила связи Э – Э уменьшается вниз по группе за исключением связи F – F, которая неожиданно слабее (причина этого, по-видимому, состоит в более близком расположении неподелённых электронных пар из-за малых размеров атома фтора, отталкивание неподелённых электронных пар ослабляет связь). В Cl_2 , Br_2 , I_2 – дативная связь дополнительная, за счёт спаренных p-электронов одного атома и вакантных d-орбиталей

другого.



Аномальное изменение энергии связи связано с различными размерами атомов. $E_{F_2} < E_{Cl_2}$ за счёт малых размеров атома F. На близком расстоянии атомы отталкиваются друг от друга. С одной стороны в молекуле Cl_2 действуют силы отталкивания между неподелёнными электронными парами, находящихся на близком расстоянии. Самой прочной молекулой является молекула Cl_2 . Это связано с тем, что в дополнение к образованию связи по спин-валентному механизму, происходит добавочное взаимодействие свободных электронных пар одного атома хлора со свободной d орбиталью другого - по донорно-акцепторному механизму. Такие дополнительные связи называются **дативными** и приводят к упрочнению молекулы.



Уменьшение энергии связи от Cl_2 к I_2 объясняется увеличением расстояний между атомами. Увеличение $t_{\text{плавл.}}$ связано с тем, что с увеличением размера атома возрастает поляризуемость молекул и усиливается способность к межмолекулярному взаимодействию, а чем более прочная связь между молекулами, тем более высокая $t_{\text{плавл.}}$.

Физические свойства галогенов существенно различаются: так, при нормальных условиях F_2 – зеленовато – жёлтый, трудно сжижаемый газ с резким запахом. Фтор крайне токсичен, при попадании в организм человека вызывает отёк лёгких, разрушение зубов, ногтей, ломкость кровеносных сосудов, повышает хрупкость костей. Cl_2 – также газ желто – зеленого цвета, но сжижается легко; Br_2 – красно-коричневая густая жидкость со зловонным запахом, ядовит (единственный жидкий при обычных условиях неметалл). I_2 – фиолетовые кристаллы. Для человека смертельная доза 2-3 г йода, но в форме йодид-ионов безвреден.

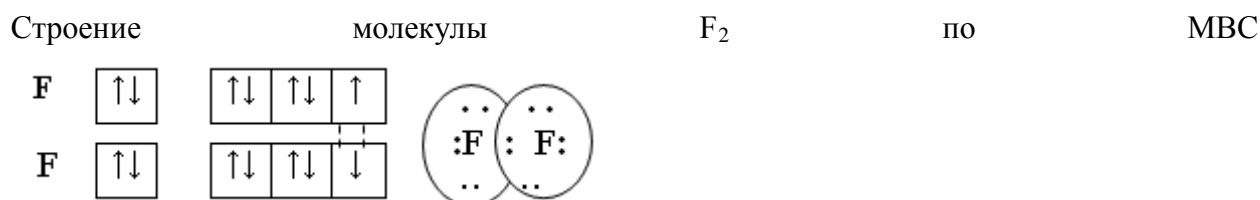
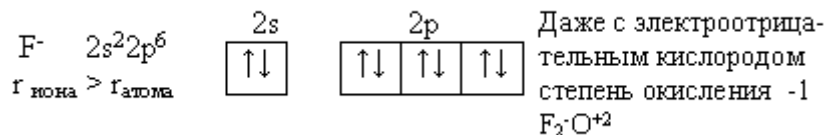
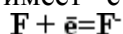
Общая характеристика VII группы

F	$[He]2s^2 2p^5$		F_2	HF		HЭ
Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$		Cl_2	HCl		HF
Br	$[Ar]4s^2 4p^5$		Br_2	HBr		HCl
I	$[Kr]5s^2 5p^5$		I_2	HI		HBr
At	$[Xe]6s^2 5p^5$					HI
		↑ Сродство к электроному и I-ион	↓ Мет. св-ва	↓ Прочность связи убывает	↓ Возрастают восстанов. свойства (способность отдавать электроны)	↓ Сила кислот растёт
		↑ ОЗО				

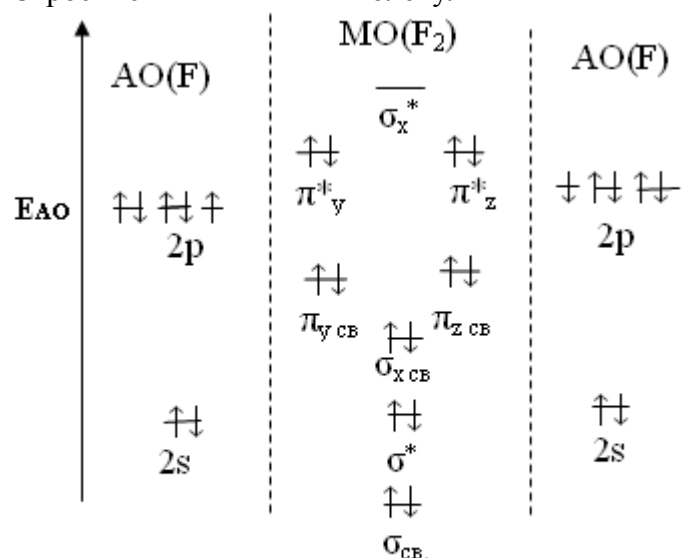
Галоводороды - летучие водородные соединения галогенов, хорошо растворимы в воде,

ведут себя в водных растворах как кислоты. Сила кислот (способность к диссоциации на ионы) растёт сверху вниз, т. к. уменьшается прочность связи Н – Э в молекулах от F к At.

2.Особые свойства фтора, как наиболее электроотрицательного элемента Фтор. Из всех галогенов у него наименьший радиус. Относительная электроотрицательность равна 4, это самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях имеет степень окисления – 1, остальные галогены от – 1 до + 7.



(обменный механизм) Строение молекулы F_2 по ММО



$$ПС = \frac{N_{\text{се}} - N_{\text{ф}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = 1$$

Исключительная химическая активность фтора обусловлена с одной стороны большой прочностью образуемых им связей, так энергия связи Н – F 566кДж/моль, с другой стороны низкой энергией связи в молекуле F_2 – 151кДж/моль.

Большая энергия связей Э – F является следствием значительной электроотрицательности фтора и малого размера его атома. Низкое значение энергии связи в молекуле F_2 , объясняется сильным отталкиванием электронных пар, находящихся на π - орбиталях, обусловленным малой длиной связи F – F. Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы и энергия активации реакций с элементарным фтором обычно невелика, поэтому процессы с участием F_2 протекают очень быстро.

Нахождение в природе F

CaF_2 - плавленый шпат

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит

$\text{Ca}^{+2}_5(\text{PO}_4)^{-3}_3\text{F}$ - фторапатит

Нахождение в природе Cl

NaCl - поваренная (каменная соль)

KCl·NaCl- сильвинит

KCl·MgCl₂·6H₂O- карналит

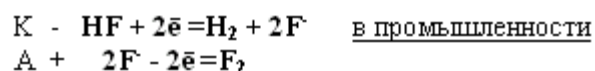
Нахождение в природе Br

в нефтяных скважинах

I в морской воде

Способы получения

F₂ - только электролизом расплавов солей (в смеси с HF) KF·HF



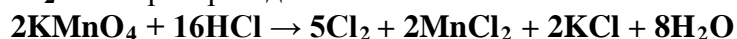
Электроды из Ni, либо сплавов Ni с Fe, Mn, Cu, т. к. F₂ очень активен и реагирует почти со всеми элементами. Ni устойчив в атмосфере фтора за счёт образования плёнки NiF₂.

Поэтому F₂ хранят в баллонах, выполненных на основе сплавов никеля.

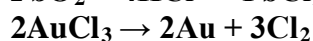


в лаборатории разложением фторидов.

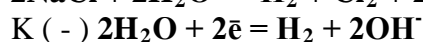
Cl₂ в лаборатории действием сильных окислителей на соляную кислоту



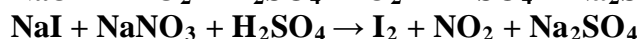
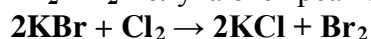
(при обычной температуре)



Промышленный способ – электролиз водных растворов поваренной соли NaCl



Br₂ и I₂ получают реакциями замещения



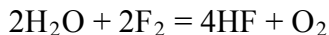
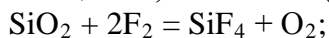
ФТОР

Фтор в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^5$. Наличием одного непарного электрона обуславливается сходство фтора с водородом. Однако различие в общем числе валентных электронов и орбиталей предопределяет значительное отличие этих элементов друг от друга. Степень окисления фтора как самого электроотрицательного элемента принимается равной -1.

Фтор - довольно распространенный элемент, и его содержание на Земле составляет ~0,03 % (мол. доли). Из минералов фтора наибольшее значение имеют CaF₂ — плавленый шпат (флюорит), Na₃AlF₆ - криолит и Ca₅(PO₄)₃·KF — фторапатит. Фтористые соединения содержатся в организме человека (в основном в зубах и костях). В природе встречается только один изотоп ¹⁹F. Искусственно получены малоустойчивые изотопы (с массовыми числами от 16 до 21). Простое вещество фтор образует двухатомные молекулы F₂. Поскольку на связывающих орбиталях имеется на два электрона больше, чем на разрыхляющих, порядок связи в молекуле F₂ принимается равным 1: F-F:

Молекула фтора F₂ имеет относительно небольшую массу и достаточно подвижна, поэтому фтор в обычных условиях — газ (светло-желтого цвета), обладает низкой температурой плавления (-223°C) и кипения (-187°C).

Фтор исключительно активен химически, он - сильнейший окислитель. Высокая химическая активность фтора объясняется тем, что его молекула имеет низкую энергию диссоциации 159 кДж/моль), в то время как химическая связь в большинстве соединений фтора отличается большой прочностью (порядка 200—600 кДж/моль). По образному выражению акад. А.Е. Ферсмана, фтор "всесъедающий". В атмосфере фтора горят такие стойкие вещества, как стекло (в виде стекловаты), вода:



В этих реакциях в качестве одного из продуктов горения образуется кислород, т.е. фтор как окислитель сильнее кислорода. Исключительно активно протекает взаимодействие фтора с большинством простых веществ. С серой и фосфором он взаимодействует даже при температуре жидкого воздуха (-190°C):



Фтор окисляет даже так называемые благородные газы:



Непосредственно фтор не взаимодействует лишь с гелием, неоном и аргоном.

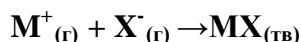
Химические свойства галогенов

Стандартная энтальпия диссоциации $\Delta H > 0$ (энергия поглощается)

$$\Delta_{2(\text{r})} = 2\Delta_{(\text{r})}$$

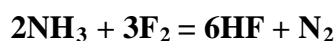
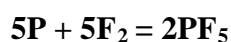
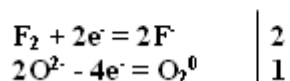
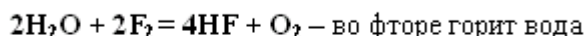
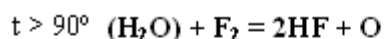
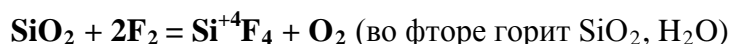
Первое сродство к электрону галогена $\text{X}_{(\text{r})} + \bar{\text{e}} = \text{X}^{-}_{(\text{r})} \Delta H < 0$ (энергия выделяется).

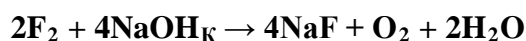
Энергия выделяется при образовании галогенида



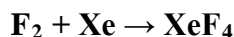
Фтор реагирует со взрывом со всеми металлами и неметаллами, кроме O_2 , N_2 , GaI_2 при этом во всех соединениях с фтором элементы имеют высшую степень окисления.

Например:

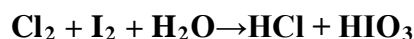




(O₃)

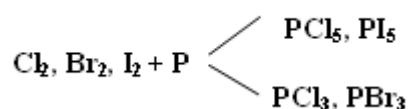


В ряду Cl₂, Br₂, I₂ окислительная активность падает, а восстановительная активность увеличивается, поэтому, если протекает реакция,

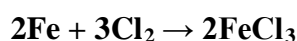


хлор выступает в роли окислителя.

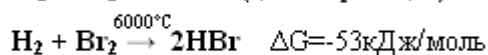
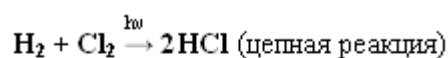
1) Галогены реагируют с неметаллами, образуя галогениды:



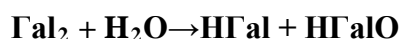
2) С металлами, которые приобретают высшую степень окисления:



3) реагируют с H₂, только Br₂ и Cl₂



4) Cl₂ и Br₂ реагируют с H₂O образуя хлорную и бромную воду, а с I₂ реакция практически не протекает



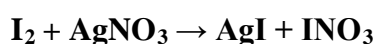
5) Hal взаимодействует с растворами щелочей, продукты зависят от температуры



с I₂ один продукт, NaIO₃, а NaIO – не образуется.



В ряду Cl₂ – Br₂ – I₂ – металлические свойства усиливаются, что связано с увеличением размера атома. Поэтому I₂ реагируя с концентрированной HNO₃, образует катион I⁺, или присутствует в кислотном остатке в виде IO₃⁻.





IClO_4 – перхлорат йода, йод в катионной форме неустойчив

			$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{жк.}}$	α	ΔH_f° кДж/моль	агрег. сост.
HF	Устойчивость падает	0,43	+19,5	$7,2 \cdot 10^{-4}$ (слабая) Сильные кислоты	10%	-26,8	жидкость
HCl	Восст. активность возрастает	0,17	-84,5		92	-92	газ
HBr	Энергия связи уменьшается	0,12	-66,8		93	-35	газ
HI	Полярность связи уменьшается	0,05	-35		95	+25	газ
	1/d						

Водные растворы HGaI – кислоты, сила кислот ↓ увеличивается.

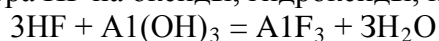
3. свойства галогеноводородов и способы их получения

Соединения фтора (-1). В соответствии с закономерным изменением характера элементов по периодам и группам периодической системы закономерно изменяются и свойства фторидов, например:

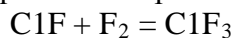
Основная природа: NaF MgF_2
 Амфотерная природа AlF_3
 Кислотная природа SiF_4 PF_5 SF_6 (ClF_5)

Ионные фториды — кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Координационное число фторид-иона 6 (NaF) или 4 (CaF_2). Ковалентные фториды — газы или жидкости. Промежуточное положение между ионными и ковалентными фторидами занимают фториды с высокой степенью полярности связи, которые можно назвать ионно-ковалентными соединениями. К последним относятся, например, кристаллические ZnF_2 , MnF_2 , CoF_2 , NiF_2 , в которых эффективные заряды металлических элементов составляют 1,56; 1,63; 1,46; 1,40 соответственно.

Многие фториды металлов в низких степенях окисления получают действием раствора HF на оксиды, гидроксиды, карбонаты и пр., например:

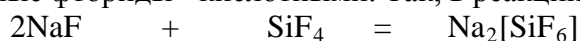


Фториды неметаллов и металлов в высоких степенях окисления получают фторированием простых веществ или низших фторидов, например:



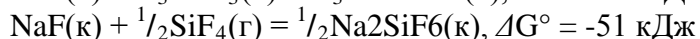
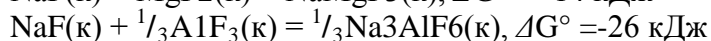
Большинство кристаллических фторидов нерастворимо в воде. Хорошо растворяются лишь фториды s-элементов I группы (кроме LiF), а также AgF , HgF_2 , SnF_2 и некоторые другие.

По химической природе ионные фториды являются основными соединениями, а ковалентные фториды - кислотными. Так, в реакции

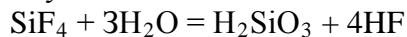


основный кислотный гексафторосиликат натрия

По мере усиления кислотной природы фторидов, например в ряду MgF_2 — AlF_3 — SiF_4 , их взаимодействию с основными фторидами отвечает увеличение отрицательного значения ΔG° :

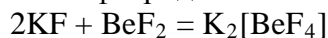


Основные фториды при гидролизе создают щелочную среду, а кислотные фториды - кислотную:

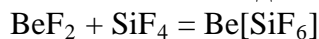


кислотный

Амфотерные фториды взаимодействуют как с основными, так и с кислот-кислотными фторидами:

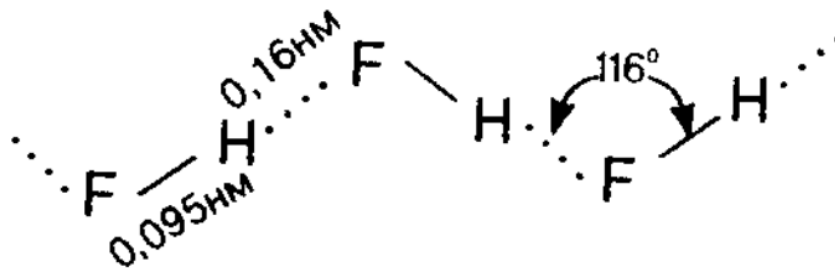


как кислотное соединение

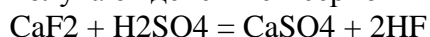


как основное соединение

Комплексные фториды весьма разнообразны (см., например, табл. 31). Координационное число по фтору для элементов 2-го периода равно 4, для элементов других периодов координационное число 6. Кроме того, имеются комплексные фториды, в которых координационное число комплексообразователя равно 7, 8 и 9, например: $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{WF}_8]$, $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$. Эти же примеры показывают, что во фторокомплексах стабилизируется высшая степень окисления центральных атомов. Производные фторокомплексов представляют собой преимущественно ион-ионные соединения либо относятся к смешанным фторидам (например, BeSiF_6). Соединения с водородом типа HBF_4 , HPF_6 , H_2SiF_6 в свободном состоянии неустойчивы. Их водные растворы — очень сильные кислоты. Молекула фторида водорода HF сильно полярна ($\mu = 0,64$ – 10 – 29 Кл·м, $\delta = 0,4^+$, $\delta = 0,4^-$) и имеет большую склонность к ассоциации за счет водородных связей в зигзагообразные цепи:

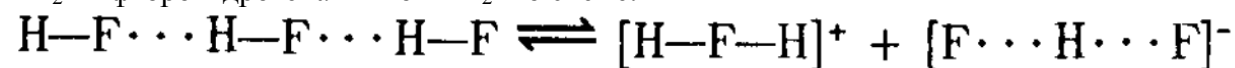


Поэтому фторид водорода в обычных условиях — бесцветная жидкость (т. пл. $-83,4^\circ\text{C}$, т. кип. $19,5^\circ\text{C}$) с резким запахом, сильно дымящая на воздухе. Фторид водорода обычно получают действием серной кислоты на флюорит:

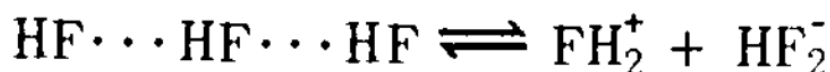


Даже в состоянии газа фторид водорода состоит из смеси полимеров H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 . Простые молекулы HF существуют лишь при температурах выше 90°C . Вследствие высокой прочности связи (энергия диссоциации 565 кДж/моль) термический распад HF на атомы становится заметным выше 3500°C .

Собственная ионизация жидкого HF незначительна ($K = 2,07 \cdot 10^{-11}$). Она происходит путем перехода протона (или соответственно фторид-иона от одной молекулы к другой, сопровождающегося превращением водородной связи из межмолекулярной в межатомную и в ковалентную. При этом образуются сольватированные фтороний-ион FH_2^+ и фторогидрогенагг-ион HF_2^- по схеме:



и



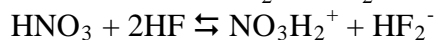
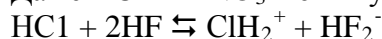
Жидкий фторид водорода — сильный ионизирующий растворитель. В нем хорошо растворяются вода, фториды, сульфаты и нитраты s-элементов I группы, несколько хуже аналогичные соединения s-элементов II группы.

При этом растворенные вещества, отнимая от молекул HF протоны, увеличивают концентрацию отрицательных ионов (HF_2^-), т.е. ведут себя как основания.

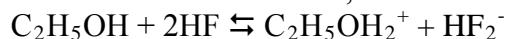
Например:



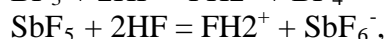
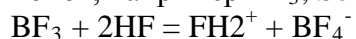
Даже HCl и HNO_3 в этих условиях ведут себя как основания:



а индифферентный в воде этиловый спирт в жидком фториде водорода оказывается таким же сильным основанием, как KOH в воде:

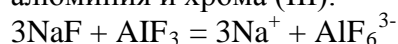


В жидком HF ведут себя как кислоты вещества — акцепторы фторид-ионов, например BF_3 , SbF_5 :

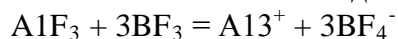


При растворении кислот увеличивается концентрация положительных фтороний-ионов FH_2^+ .

Амфотерными соединениями в жидком HF являются, например, фториды алюминия и хрома (III):



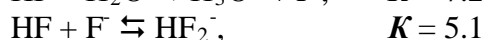
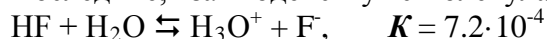
как кислотное соединение



как основное соединение

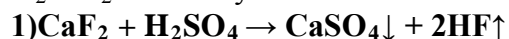
Фторид водорода неограниченно растворяется в воде. При этом происходит ионизация молекул HF с образованием ионов OH_3^+ и F^- .

Последние, взаимодействуя с молекулами HF, образуют фторогидрогенат-ионы:

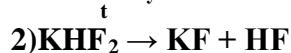


Получение HF

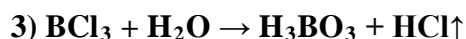
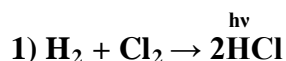
$\text{H}_2 + \text{F}_2$ — не получается из-за высокой Q



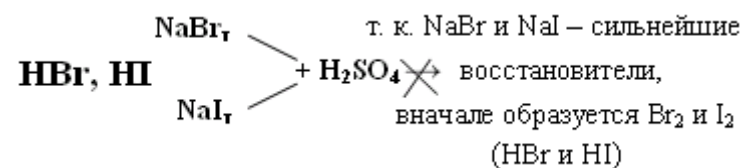
летуча



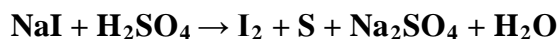
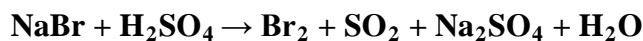
Получение HCl



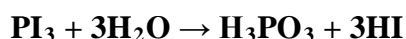
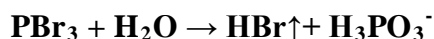
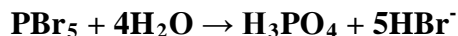
Получение HBr, HI



Протекает ОВР



Поэтому HBr и HI получают гидролизом галогенидов фосфора.

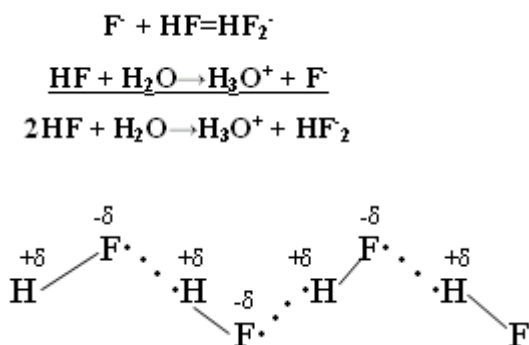


Безводный HF неэлектролит, а в жидком HF возможны процессы ионизации.

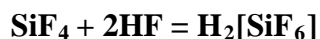
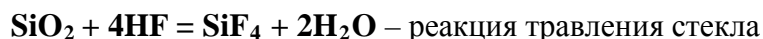


Жидкий HF образует целые цепочки, состоящие из молекул HF⁻ (6,8) (HF)₄, (HF)₆, (HF)₈, только при t = 3500°C возможен разрыв связи H – F.

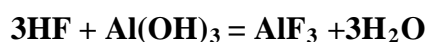
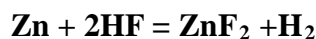
Вследствие наличия сильной водородной связи даже в парах молекулы HF ассоциированы. HF может смешиваться с H₂O в неограниченном количестве, образуя слабую плавиковую кислоту, при этом между молекулами HF и H₂O также возникают водородные связи.

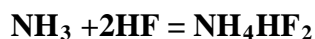
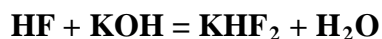


HF хранят в сосудах из платины или полиэтилена. В стеклянном сосуде хранить нельзя т. к. в стекле есть SiO₂, а плавиковая кислота разрушает стекло.



Для HF характерны обычные свойства кислот



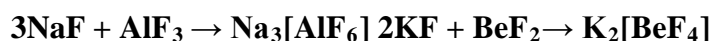
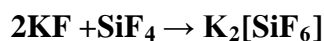
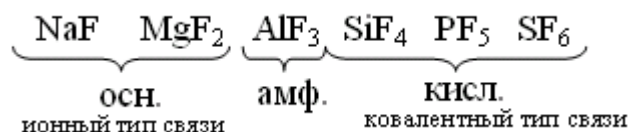


Фториды – в основном нерастворимые соединения. Как и другие бинарные соединения они бывают:

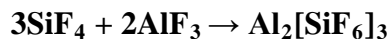
Основные - галогениды металлов.

Амфотерные - с амфотерными элементами.

Кислотные - с неметаллами.



о к о к



к о

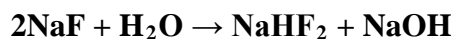


к о

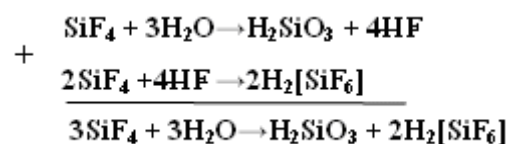
Для элементов 2-го периода К.ч. = 4

3-го периода К.ч. = 6

Основные фториды гидролизуются, только растворимые в воде:

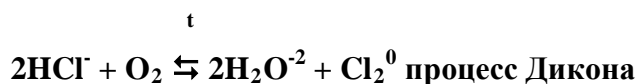


Кислотные гидролизуются с образованием 2-х кислот:



^ Свойства HCl, HBr, HI

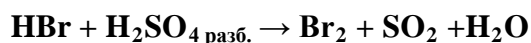
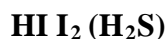
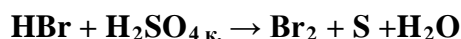
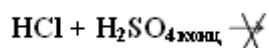
Водные растворы – сильные кислоты, галогениды – сильные восстановители:



при $t < 600^\circ\text{C}$ окислитель - кислород, при высоких – хлор, поэтому процесс может протекать в прямом и обратном направлениях.



Восстановительные свойства HGaI проявляются в реакциях с кислотами:

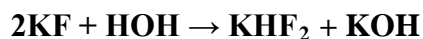
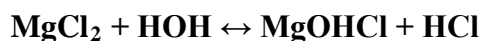


Для всех этих кислот характерны реакции с Me , с основными оксидами, с основаниями и некоторыми солями. HCl при взаимодействии с сильными окислителями окисляется до свободного хлора.

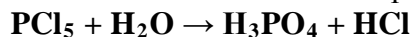


Гидролиз галогенидов

Основной галогенид – с образованием сильного электролита:



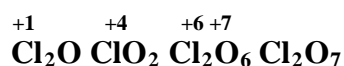
Кислотный галогенид - с образованием 2-х кислот



Кислородсодержащие соединения галогенов

Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют. Это обусловлено небольшой энергией связи Г-О и невозможностью использовать высокие температуры для осуществления реакций окисления, т.к. для них $\Delta S^0 < 0$, оксиды получают косвенным путём.

При 25°C сравнительно стабильны следующие кислородные соединения:



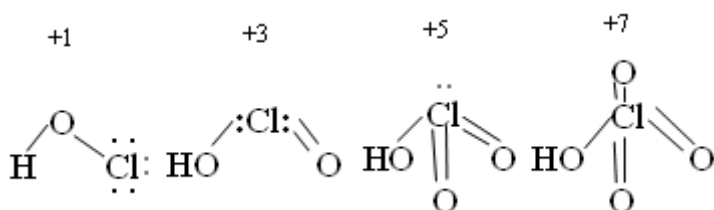
в соединениях с O_2 хлор проявляет степени окисления (с. о.):

с. о. +1 +3 +4 +5 +6 +7

оксид Cl_2O ClO_2 Cl_2O_4 Cl_2O_6 Cl_2O_7

кислота HClO HClO_2 HClO_2 HClO_3 HClO_3 HClO_4

HClO_3 HClO_4



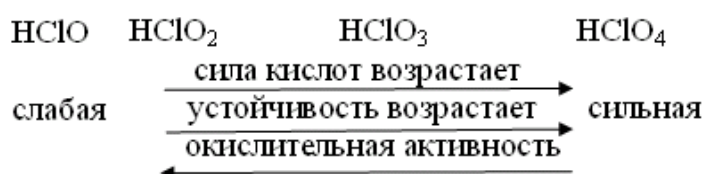
Если сопоставить свойства кислот со структурой молекул, то можно отметить следующее: с ростом степени окисления хлора уменьшается число несвязывающих электронных пар и происходит постепенное достраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического.

Увеличение силы кислот $\text{HClO} - \text{HClO}_4$ обусловлено тем, что с ростом числа кислородных атомов электронные облака всё больше стянуты к центральному атому и связь $\text{H} - \text{O}$ становится всё более полярной.

Окислительные свойства уменьшаются, у оксо-анионов

ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- - увеличивается прочность связи кислорода с хлором.

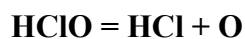
Оксикислоты хлора

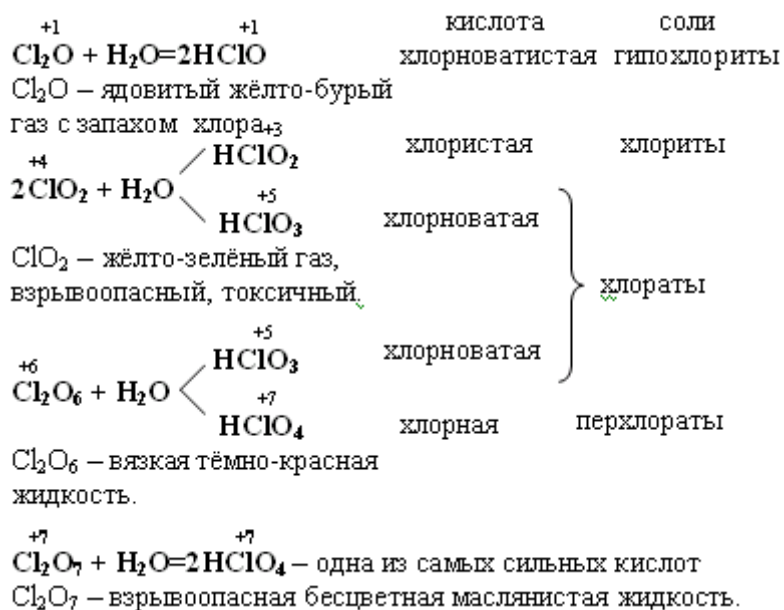


Возрастание силы кислот связано с увеличением количества кислорода, который оттягивает на себя электронную плотность и прочность связи $\text{H} - \text{O}$ ослабевает.

Возрастание устойчивости связано с увеличением степени окисления хлора и большим количеством электронов, принимающих участие в образовании связи. Во всех соединениях Cl – в sp^3 гибридизации.

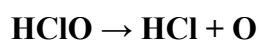
Самая высокая окислительная способность у хлорноватистой кислоты, за счет атомарного кислорода.



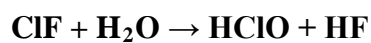
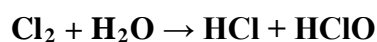
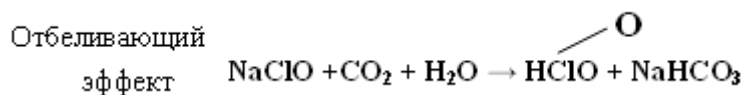
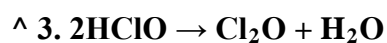


Реакции разложения HClO

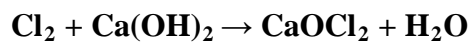
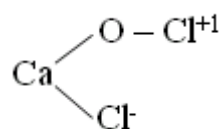
1.



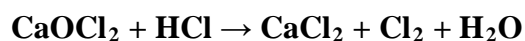
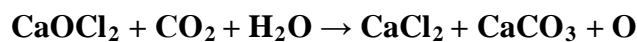
2.



Получение белильной извести.

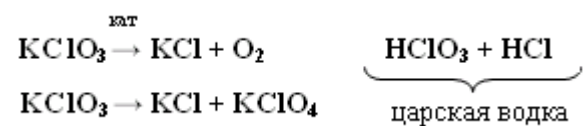


-очень сильный окислитель даже на воздухе разлагается

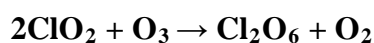


ClO_2 – газ жёлтого цвета HClO_3 напоминает HNO_3

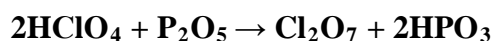
KClO_3 - бертолетова соль



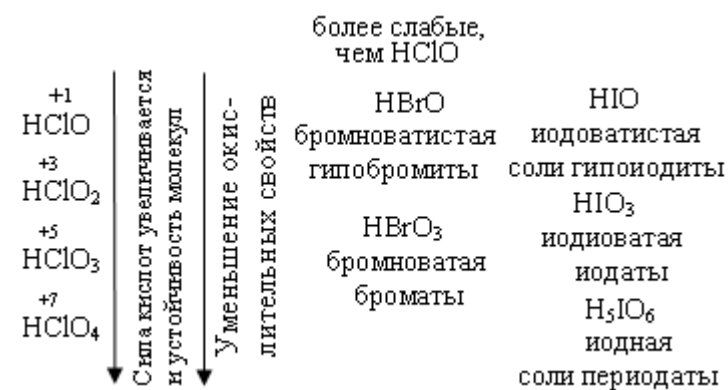
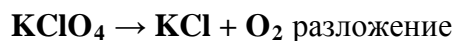
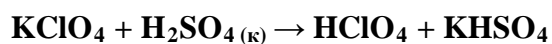
Cl_2O_6 - тёмно-красная жидкость, получена



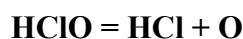
Cl_2O_7 - маслянистая бесцветная жидкость, получается обезвоживанием HClO_4



Окислительные свойства почти не проявляет

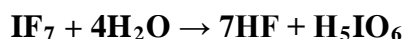


Самая высокая окислительная способность у хлорноватистой кислоты.



Кислородсодержащие кислоты брома и йода

H_5IO_6 можно получить



	HCl^{+1}O	HBrO	HIO
	сила кислот уменьшается		
K_d	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$
	устойчивость увеличивается		
	окислительные свойства падают		
	степень окисления +3 не характерна		
+5	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
	сила кислот уменьшается		
	окислительные свойства падают		
	устойчивость возрастает		
+7	HClO_4 сильная	-	H_5IO_6 слабая кислота кристаллическое вещество

Биогенная роль (фтор и йод как микроэлементы)

Безводный перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей. Техническое название ангидрон. Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

Действуя хлором на сухой гидроксид кальция получают смесь, называемую хлорной или белильной известью, которая состоит из гипохлорита и хлорида кальция.

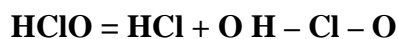


Гипохлорит кальция используется как дезинфицирующее вещество (хлорная известь). Белильная известь – это белый порошок с резким запахом. Применяется для отбеливания тканей и бумаги, дезинфекции в медицине и дегазации в противохимической обороне. Окисляет хлорная известь потому, что входящий в её состав гипохлорит кальция взаимодействует во влажном воздухе с двуокисью углерода.

+1 активный хлор обеспечивает дезинфицирующее свойство



хлорноватистая кислота далее разлагается с выделением активного кислорода (атомного). Активный кислород обесцвечивает краски (пигменты) и убивает микробы.



KCl –удобрение (калийная соль).

Раствор I_2 в водном растворе KI , $I_2 + KI$ – раствор Люголя в медицине.

$AgBr$, $AgCl$, AgI – в фотографии.

$BaCl_2$ – ядовитое вещество для борьбы с вредителями с/х.

$CaCl_2$ – для осушения газов (образуется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$), в медицине

$HgCl_2$ – сулема сильный яд разбавленные растворы используются для протравливания семян.

$AgBr$ – в медицине для успокоения нервной системы.

Хлораты $NaClO_3$, $Mg(ClO_3)_2$, $Ca(ClO_3)_2$ – гербициды сильного действия, т. е. уничтожают все растения. В меньших дозах действуют как дефолианты.

NaI , KI отхаркивающие средства при заболеваниях дыхательных путей.

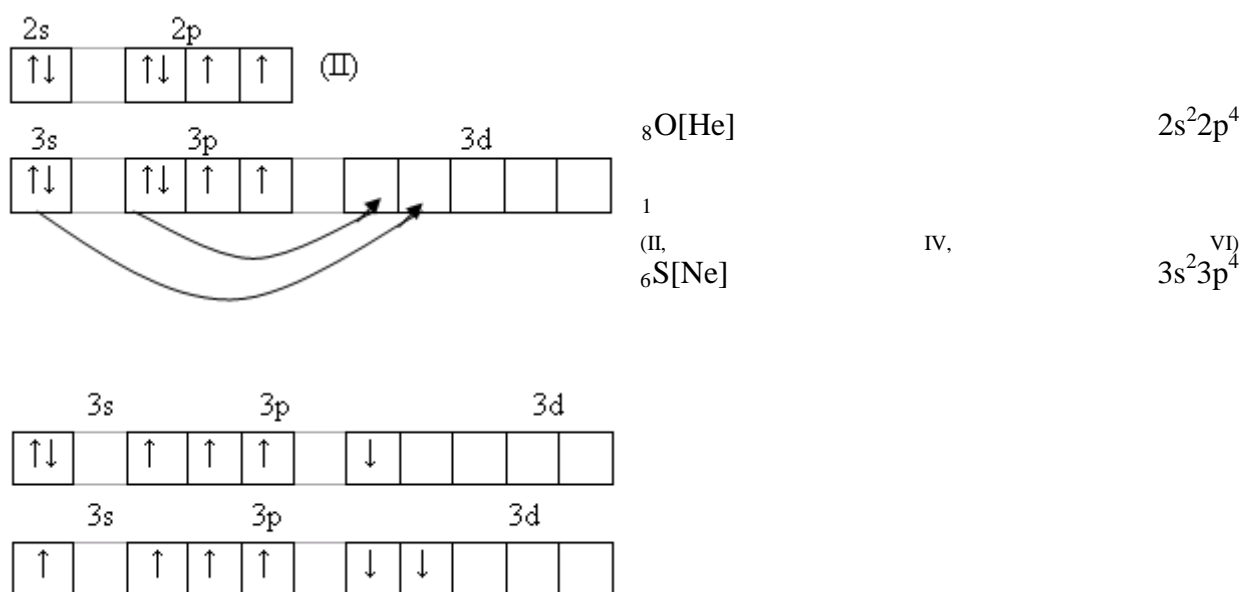


Жавелева вода.

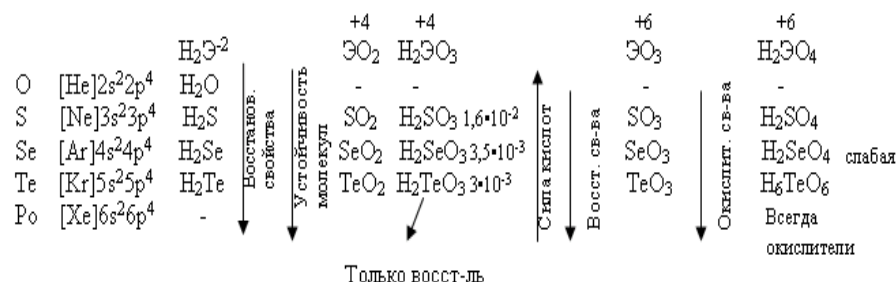
Тема 11. Халькогены

Общая характеристика элементов VI-A группы

Элементы VI-A группы - это кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный металл полоний. Кислород и сера – неметаллы. Полоний металл серебристо белого цвета, напоминающий по физическим свойствам свинец, селен и теллур, занимающие промежуточное положение, являются полупроводниками. Кислород, сера, селен, теллур – имеют неметаллический характер, называются «халькогены», т.е. образующие руды. На внешнем уровне атомов этих элементов содержится 6 электронов: $ns^2 np^4$. В атомах элементов Se, Te и Po электроны внешнего уровня экранируются от ядра десятью d-электронами предвнешнего уровня, что ослабляет их связь с ядром и способствует проявлению металлических свойств этих элементов. Особенность строения атома кислорода – отсутствие d-подуровня, поэтому валентность кислорода равна 2, но за счёт неподелённых электронных пар кислород может быть донором электронных пар.



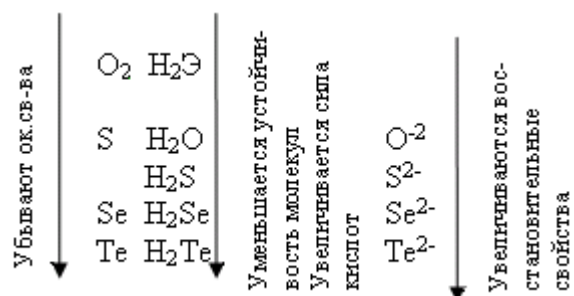
У серы и остальных халькогенов возможен переход p и s-электронов в d-состояние. Поэтому валентность их может быть 2,4,6.



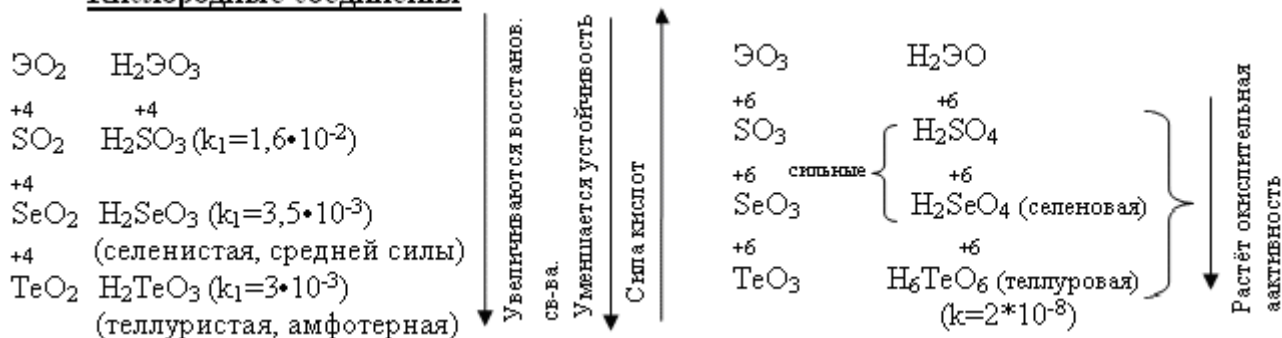
У теллура радиус атома больше, чем у полония за счёт лантаноидного сжатия, т. к. полоний стоит за лантаном. У Po нет радиуса иона, т.к. это радиоактивный элемент. Электроотрицательность элементов группы больше, чем у элементов V-A гр., от кислорода к теллуру закономерно уменьшается. Неметаллические свойства ослабевают с увеличением порядкового номера элементов. Нет монотонного изменения t^0C плавления - обусловлено особенностями кристаллической решётки. С увеличением порядкового номера халькогенов понижается окислительная активность нейтральных атомов и растёт восстановительная активность отрицательных ионов.

Водородные соединения (гидриды).

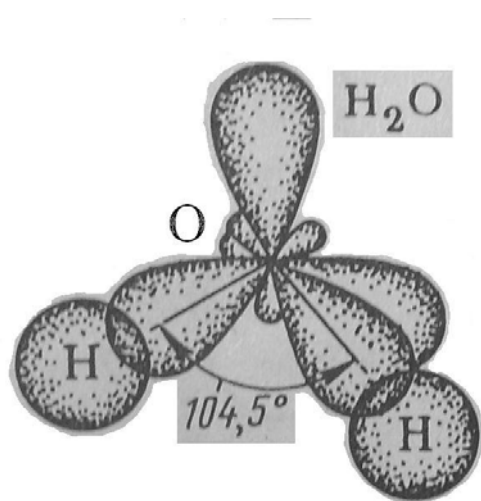
При обычных условиях H_2O – жидкость, остальных – газы. Все гидриды обладают восстановительными свойствами.



Кислородные соединения



Все оксиды EO_2 и EO_3 кислотные, им соответствуют кислоты.

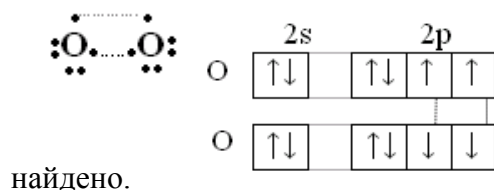


$\angle \text{HЭН}$	sp^3 гибр.	$\angle \text{HЭН}=104,5^\circ$
Почти нет гибридизации, т.к. уменьшается поляриность	H_2O (ж) H_2S (г) – sp^3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{Se} \text{ (г)} \\ \text{H}_2\text{Te} \text{ (г)} \end{array} \right.$	 92 91 90

Чем меньше угол, тем меньше поляриность, H_2O – самая поляриная

2. Химия кислорода

По электроотрицательности кислород уступает только фтору, степень окисления его в большинстве соединений равна -2 , но может проявить $+2$ и $+4$, а также $+1$ и -1 в соединениях со связью $-\text{O}-\text{O}-$. Подобно фтору образует соединения почти со всеми элементами (кроме гелия, неона и аргона).



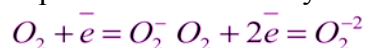
Две аллотропные модификации: молекулярный кислород и озон. Наиболее устойчива молекула O_2 . Однозначного решения в изображении электронной структуры молекулы O_2 еще не (По методу ВС).

Однако жидкий кислород – обладает парамагнитными свойствами, втягивается в магнитное поле, значит, у него есть неспаренные электроны. Учитывая парамагнетизм молекулы O_2 можно изобразить строение так:

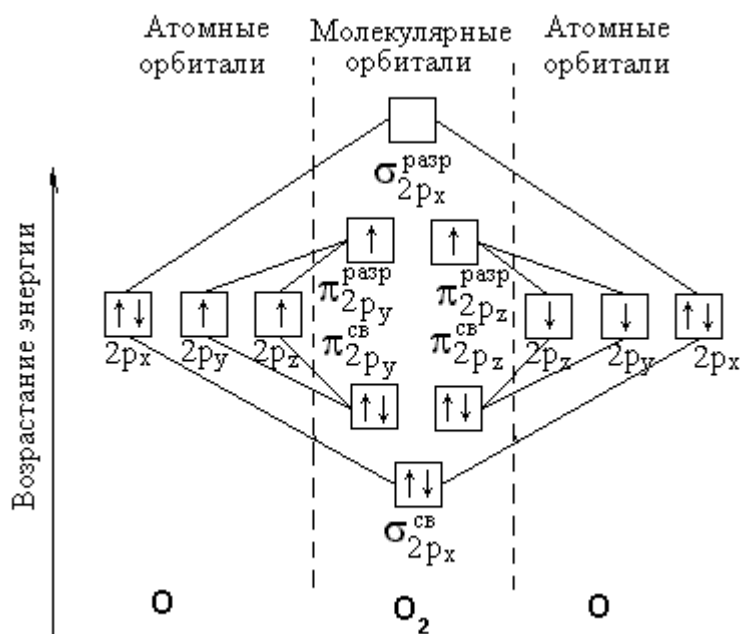
- длина связи между неспаренными электронами неодинакова.
 Более правильно объясняет строение молекулы O_2 ММО:

$$PC_{O_2} = \frac{6-2}{2} = 2$$

Два неспаренных электрона на π - разрыхляющих орбиталях обуславливают парамагнетизм молекулы кислорода.



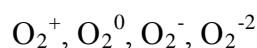
$$PC_{O_2^-} = \frac{6-3}{2} = 1.5$$



$$PC_{O_2^+} = \frac{6-4}{2} = 1$$

$$PC_{O_2^-} = \frac{6-1}{2} = 2.5$$

Для молекулярных ионов:

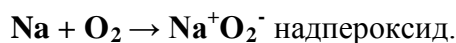
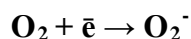


N (кратность связи) 2,5 2 1,5 1

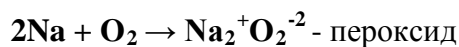
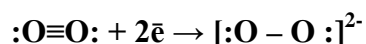
т.е. положительный молекулярный ион O_2^+ - самый прочный

При заполнении одной $\pi \cdot 2p_y$ орбитали образуются

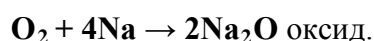
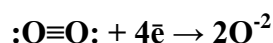
надпероксиды со связью $O=O$, имеющей кратность 1,5.



При заполнении обеих π^*2p орбиталей происходит образование пероксидов с одинарной слабой связью :O-O: :

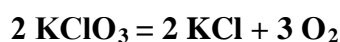


После заполнения $2x \pi^*2p$ и σ^*2p орбиталей четырьмя электронами связи молекулы O_2 разрываются и образуются оксиды со степенями окисления-2.



Лабораторные способы получения O_2

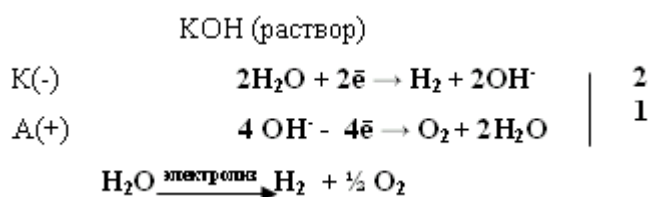
1. Термическое разложение солей



Промышленные способы получения O_2

1. Сжижение воздуха ($t_{\text{кип}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$), $t_{\text{кип}}(\text{N}_2) = -196^\circ\text{C}$)

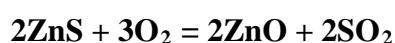
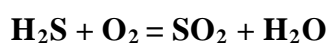
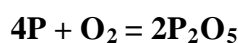
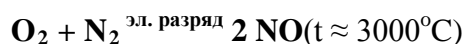
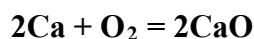
2. Электролизом водных растворов щелочей, который сводится к электролизу H_2O

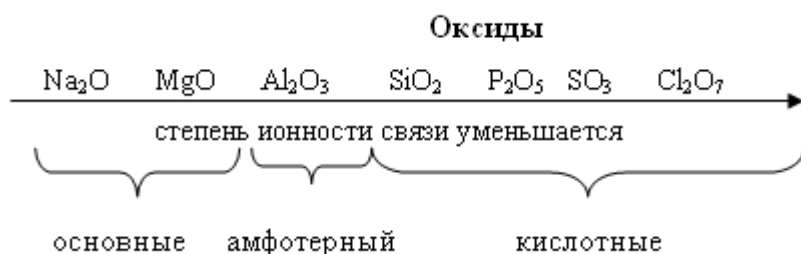
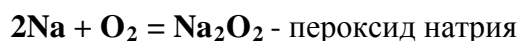
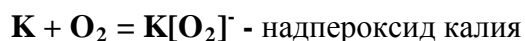
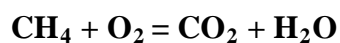


Химические свойства O_2

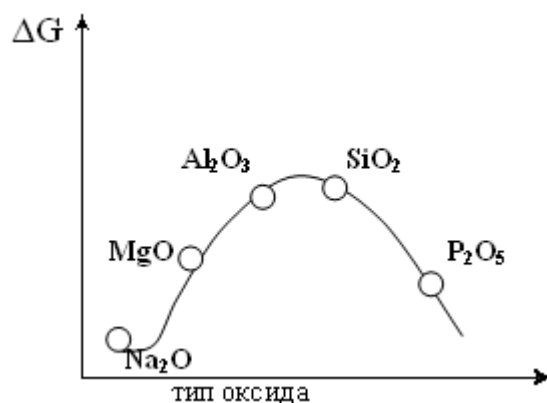
1. Плохо растворим в воде

2. Реагирует с большинством металлов и неметаллов





Чем сильнее выражены основные свойства, тем меньше значение энергии Гиббса для реакции с H_2O



Молекула озона O_3 .

O_3 – голубоватый газ с сильным запахом, означает «пахучий»: в сосновых лесах его много, у морского побережья, после грозы. Образуется из O_2 под действием УФ излучения и при грозовых разрядах:

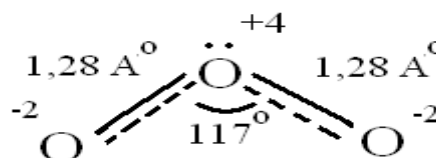
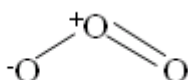
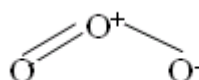
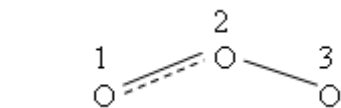


Озон – сильнейший окислитель, окислительная способность обусловлена нестойкостью его молекул, которые при обычной температуре распадаются с образованием атомарного

кислорода, который активнее молекулы кислорода O_2 , на этом и основано окислительное действие его.



Окисляет почти все металлы, действуют на неметаллы, обесцвечивает красители, убивает микробы. При высоких концентрациях – яд. (Один кислород имеет с.о. равную +4). Молекула имеет угловое строение.

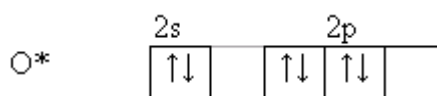


Связь трехцентровая (центральный O^{+4} находится в sp^2 -гибридизации,

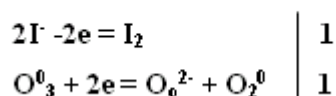
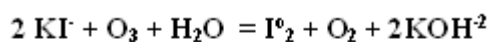
атом

связи его с двумя крайними атомами кислорода неравноценны, одна двойная, одна одинарная).

Две sp^2 - гибридные орбитали образуют σ -связи, а 3-я гибридная орбиталь расположена перпендикулярно плоскости молекулы, образуя 3х-центровую 2х-электронную связь с крайними атомами кислорода. Предполагается что центральный атом кислорода находится в возбужденном состоянии и по донорно-акцепторному механизму пара электронов помещается на пустую орбиталь.



Качественная реакция на озон, крахмальная бумага, смоченная раствором KI синее в присутствии озона в результате выделения I_2 , озон более сильный окислитель, чем O_2 с ним эта реакция не протекает.

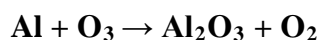


Земля окружена слоем озона, располагающегося на высоте 25 км от её поверхности. Он образуется за счёт поглощения кислородом ультрафиолетового излучения Солнца. Озоновый слой ограничивает поток ультрафиолетового излучения, падающего на землю.

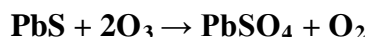
Увеличение интенсивности ультрафиолетового излучения, достигающего Землю, могло бы привести к возрастанию заболеваний раком кожи. Вызывает беспокойство возможное разрушение озонового слоя выхлопными газами реактивных самолётов. Сейчас этот вопрос актуален и широко освещается в печати.

Химические свойства O_3

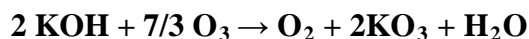
1. С Металлами



2. Со сложными веществами



3. Со щелочами



озонид калия

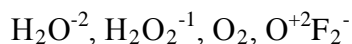
Кроме степени окисления +4, кислород может проявлять степень окисления +2 в соединении со фтором $O^{+2}F_2$ и +1 $O_2^{+1}F_2$



Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода H_2O_2

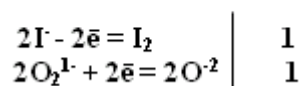
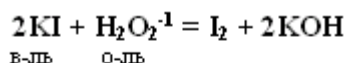
Степень окисления кислорода равна -1, т.е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в H_2O (-2) и в молекуле кислорода (0)

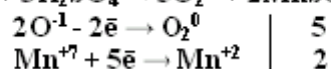
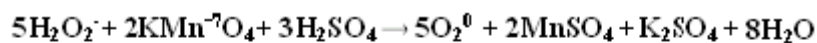
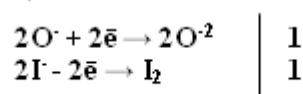
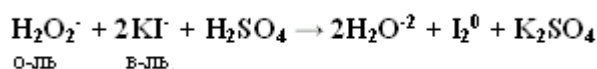
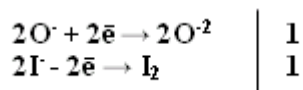
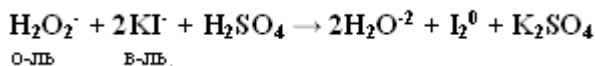
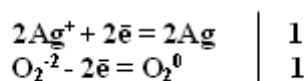
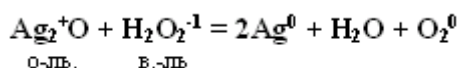
.



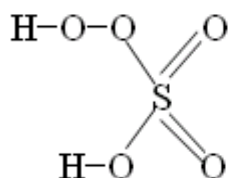
восстановитель двойственность окислитель

т.е. H_2O_2 проявляет свойства и окислителя и восстановителя. С сильными восстановителями выступает в роли окислителя.

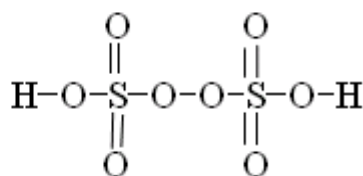




Производные H_2O_2 надкислоты и надоснования (пероксосоединения). Обязательно наличие пероксидной цепочки ($-\text{O}-\text{O}-$). Надкислоты получают при замещении водорода в молекуле H_2O_2 на кислотные радикалы.



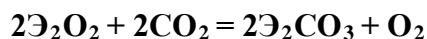
мононадсерная
 H_2SO_5
(пероксомоносерная)



динадсерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
(пероксодисерная)

При замене одного атома водорода на металл получаем надоснования $\text{K}-\text{O}-\text{OH}$, можно рассматривать как кислые соли пероксида водорода называют гидропероксидами. KO_2H .

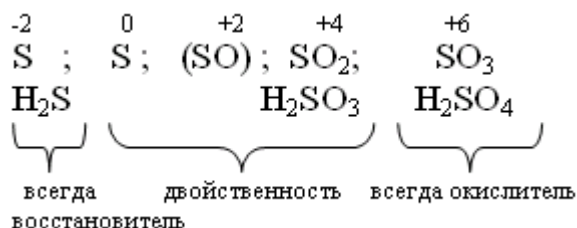
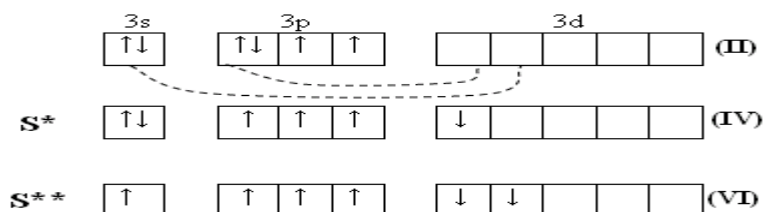
Важнейшее применение Na_2O_2 и K_2O_2 основано на реакции регенерации кислорода.



Пероксиды используют как источники кислорода для дыхания в автономных системах (подводные лодки, летательные аппараты, батискафы).

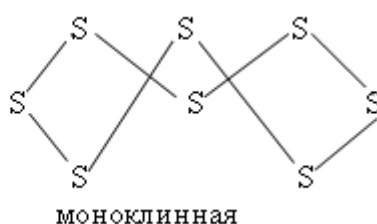
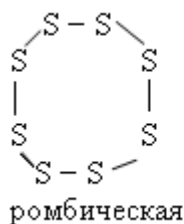
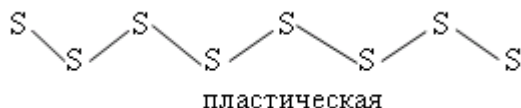
2. Химия серы

1

(II)
 ${}^6\text{S} [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ 

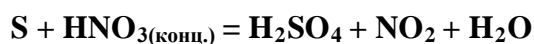
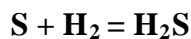
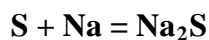
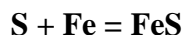
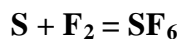
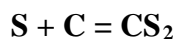
Существует в нескольких аллотропных формах:

- **жёлтая ромбическая сера** (α-сера), при комнатной температуре стабильна.
- **моноклинная** (β-сера), состоит из молекул S₈, которая имеет циклическое «зубчатое» строение.
- **пластическая сера**



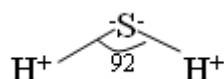
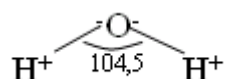
При плавлении ромбической серы цепочки разбиваются и S₈ связывается в S₆, S₄, S_∞.

Если расплавить ромбическую серу при t до 119°C, то это легко подвижная жидкость. При повышении t до 200°C вязкость резко повышается и образуется смола. Это связано с разрывом S₈ и образованием цепочек пластической серы, которые скручиваются друг с другом. При $t > 250^\circ\text{C}$ цепочки пластической серы рвутся и опять образуется легко подвижная жидкость, состоящая из колец S₄, S₂. Т. о. при нагревании состав молекул меняется. $t = 444^\circ\text{C}$ – закипает. Сера - типичный неметалл. В H₂O не растворима. Взаимодействуют почти со всеми элементами:



$\text{S} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ с концентрированными растворами щелочей при t S – диспропорционирует

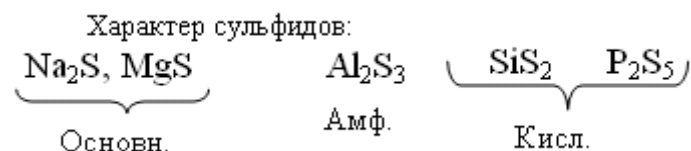
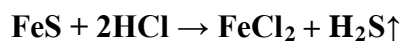
Сероводород H_2S – газ, образуется при действии гнилостных бактерий на серосодержащие белки, поэтому его запах ассоциируется с запахом тухлых яиц. Вдыхание чистого сероводорода может привести к мгновенной смерти; даже его 0,01%-ное содержание в воздухе опасно для человека, т. к. он может накапливаться в организме, соединяясь с железом, входящим в состав гемоглобина, образуя сульфид - FeS. Это приводит к тяжелому кислородному голоданию и удушью. Причём окраска крови становится чёрно-зелёной.



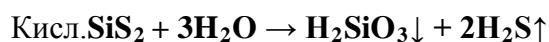
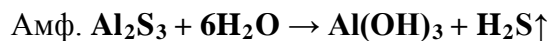
В H_2S угол отталкивания меньше, чем у H_2O

Сера менее электроотрицательна, чем кислород, связь слабее поляризована.

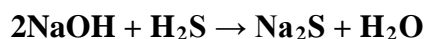
H_2S в лаборатории получают действуя на сульфиды кислотой



Различно реагируют с H_2O



Растворимы в H_2O сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов

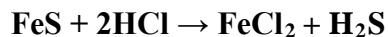


Нерастворимые сульфиды можно получить взаимодействием соответствующей соли с H_2S



телесный

1. Есть сульфиды , которые можно перевести в растворимое состояние действием кислот



2. Которые нерастворимы в разбавленных кислотах, но реагируют с окислителями



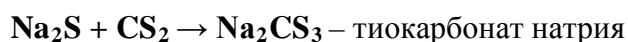
вост. ок.

3. Растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов



H₂S и сульфиды - сильные восстановители.

4.Сплавление различных по природе сульфидов



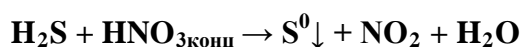
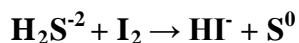
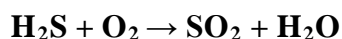
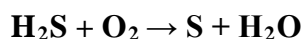
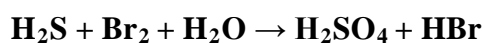
H₂S хорошо растворим в спирте, несколько хуже в воде, придавая раствору слабокислый характер. Водный раствор называется сероводородной кислотой, двухосновна.



$$K_1=6 \cdot 10^{-8} \quad K_2=1 \cdot 10^{-14}$$

Образует средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды) соли.

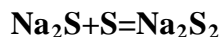
H₂S и сульфиды могут окисляться до S, SO₂, SO₄²⁻



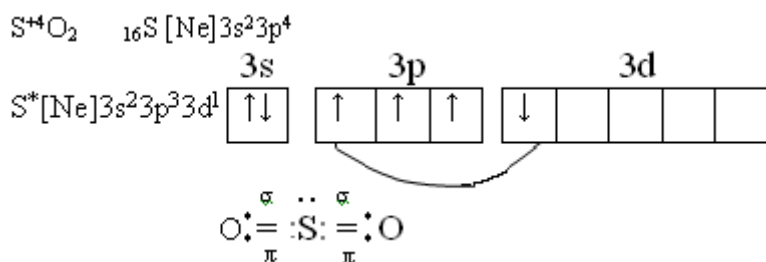
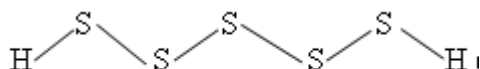
Сульфаны (полисульфиды водорода)

Т. к. связь S–S прочна, то существуют полисульфиды водорода (сульфаны) H₂S₂, H₂S₃, H₂S₄ и т. д. В воде проявляют свойства более сильных кислот, чем H₂S, поэтому

гидролизуются меньше. (сульфаны, если Na полисульфиды) А их соли полисульфиды используются, как пестициды.



Они имеют зигзагообразные цепи. Сульфаны – это жёлтые, вязкие жидкости с резким запахом, растворимые в растворах щелочей с образованием поли-сульфидов щелочных металлов.



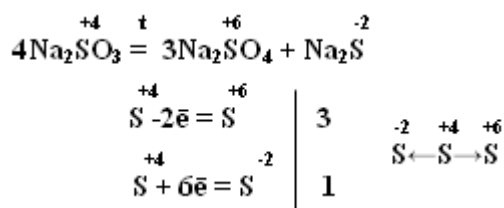
Диоксид серы (сернистый газ) SO_2 – бесцветный газ, с резким запахом, хорошо растворим в воде, менее токсичен, чем сероводород. Водный раствор называется сернистой кислотой, которая не существует в свободном виде.



$$K_1 = 2 \cdot 10^{-2} ; K_2 = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Кислота средней силы. Образует средние соли сульфиты, кислые – гидросульфиты.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:



SO_2 сернистый газ, ангидрид сернистой кислоты (H_2SO_3). Один из основных источников

загрязнения атмосферы, менее токсичен, чем H_2S .

SO_2 – бесцветный газ с резким запахом.

Получение SO_2

При сгорании серы $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow$

при сгорании H_2S $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

при взаимодействии металлов с конц. H_2SO_4 :

$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

при обжиге сульфидов $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2 \uparrow$

или дисульфида железа $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$

Химические свойства SO_2

1) Реакции без изменения степени окисления (типичный кислотный оксид)

$\text{SO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3$

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3$

2) реакции с понижением степени окисления

$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

3) реакции с повышением степени окисления

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

В ряду соединений серы H_2S^{-2} , S^0 , S^{+4}O_2 , S^{+6}O_3 - если сера в промежуточной степени окисления, то обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

SO_2 - окислитель:

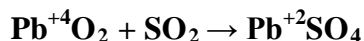
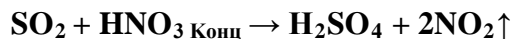
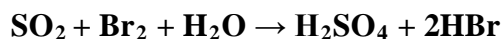
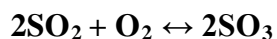
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{SO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{S} + \text{CO}_2 \uparrow$

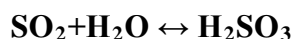
$\text{SO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{S} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

SO_2 – восстановитель:

400-500, V_2O_5

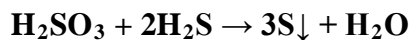
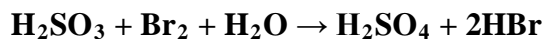
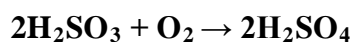


SO_2 – ангидрид сернистой кислоты, при растворении (40 V в 1 V H_2O), образует неустойчивую **сернистую кислоту H_2SO_3**

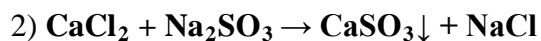
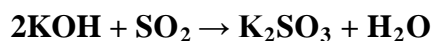


$$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \quad K_2 = 6,1 \cdot 10^{-8}$$

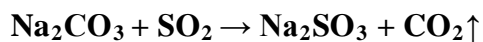
H_2SO_3 в свободном виде не выделена, также как SO_2 обладает двойственностью, её растворы при нагревании окисляются.



Соли получают:



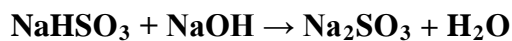
3) Пропусканием SO_2 в растворы солей более слабых кислот



средние в кислые

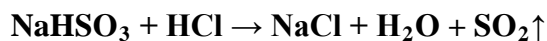


Кислые в средние

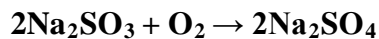


Сульфиты и гидросульфиты разлагаются сильными кислотами

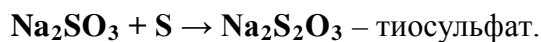
t



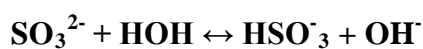
t



Сульфиты диспропорционируют $4\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$



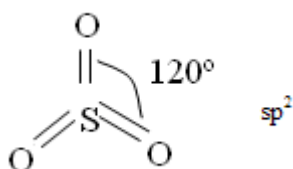
Подвергаются гидролизу



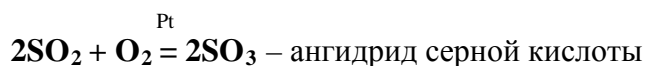
Триоксид серы (серный ангидрид) SO_3

SO_3 – ангидрид H_2SO_4 . Бесцветная жидкость при

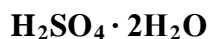
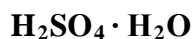
$16^\circ\text{C} < t < 42^\circ\text{C}$, затвердевает при $t < 16^\circ\text{C}$, в газовой фазе при $t > 42^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +45^\circ\text{C}$, ядовит, молекула имеет sp^2 гибридизацию, форму плоского треугольника, угол между связями - 120° .

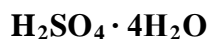


В технике SO_3 получают окислением SO_2 в присутствии катализатора (Pt, оксиды ванадия)



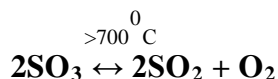
В водных растворах H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота. Гидратация H_2SO_4 сопровождается выделением большого количества теплоты за счёт образования гидратов:



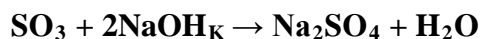
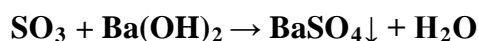


Поэтому смешивать H_2SO_4 с водой следует очень осторожно.

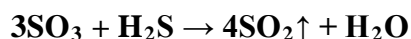
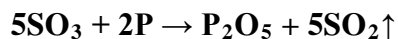
В виде SO_3 только в газовой фазе, хорошо полимеризуется в жидком состоянии циклический тример, в кристаллические – зигзагообразные цепи. Термически неустоек при $t > 700^\circ$ разлагается:



SO_3 – типичный кислотный оксид, бурно реагирует с водой (H_2O)



S^{+6} (высшая) – поэтому сильнейший окислитель



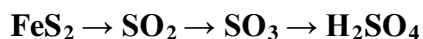
SO_3 растворяется в безводной H_2SO_4 образуя олеум. Вливают серную кислоту тонкой струйкой в воду, а не наоборот.

Концентрированная H_2SO_4 поглощает пары воды, поэтому её применяют в качестве осушителя; она отнимает воду и от органических веществ обугливая их. Полиамиды (капрон, нейлон), шёлк быстро разрушаются ею, шерсть более устойчива к её действию.

Получение H_2SO_4

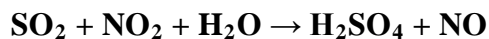
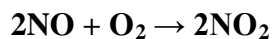
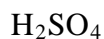
1) константный способ. катализатор – Pt, кислота получается любой концентрации. SO_2 поглощается H_2SO_4 получается олеум. Концентрацию (98%) получают смешиванием олеума с разбавленной H_2SO_4 .

Схема получения:



катализ

2) нитрозный способ: катализатор – оксиды азота. Конечный продукт содержит 78%

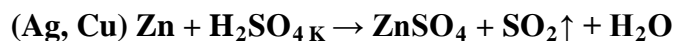


Химические свойства H_2SO_4

Концентрированная H_2SO_4 ($\omega=93 - 98\%$) более сильный окислитель (особенно при нагревании), окисляет даже металлы после H_2 ; не окисляет Fe (только при нагревании), Au, Pt- новые металлы.

В зависимости от концентрации:

t



$\omega=50\%$

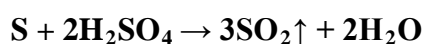


Конц. H_2SO_4 окисляет неметаллы:

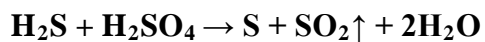
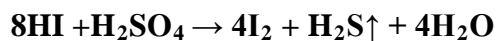
t



t



При комнатной t HI, HBr, H_2S



Разбавленная обладает всеми типичными свойствами кислот:

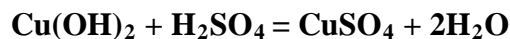
1. Изменяет окраску индикаторов.

2) Реакции с:

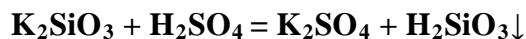


Щелочами $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Нерастворимыми основаниями



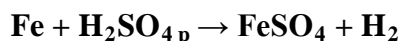
Солями $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



С аммиаком $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

И его водными растворами $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

При взаимодействии с Me в РСЭП до H_2 разб. H_2SO_4 обладает окислительными свойствами за счёт ионов H^+



(у металлов реализуется низшая степень окисления).

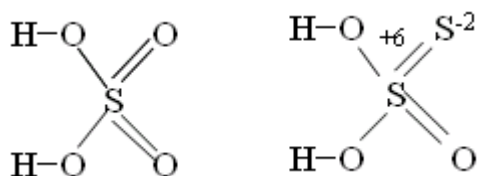
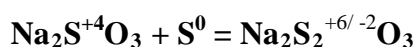
Важное свойство её нелетучесть, поэтому используют для получения летучих кислот путём вытеснения из сухих (крист).



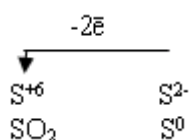
Безводная H_2SO_4 – вязкая маслянистая жидкость, требует осторожного обращения во избежание разбрызгивания вливать надо H_2SO_4 в воду, а не наоборот.

Тиосоединения. При замене в сульфат-ионе одного атома кислорода на атом серы образуются тиосульфат – ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

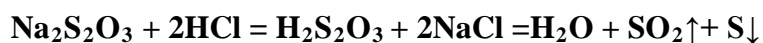
В лаборатории тиосульфаты получают при кипячении раствора сульфита с порошком серы.



Тиосерная кислота неустойчива из-за протекания внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса. Поэтому при подкислении тиосульфатов они начинают выделять свободную серу и SO_2 .



Сильные кислоты вытесняют из тиосульфатов тиосерную кислоту:

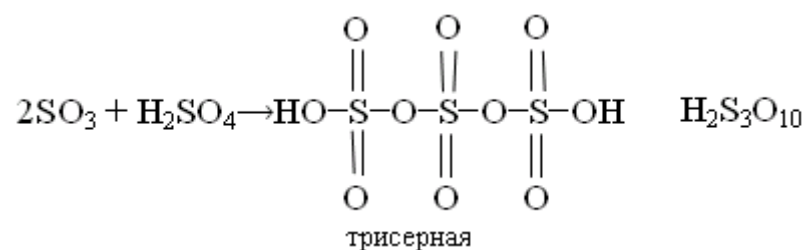
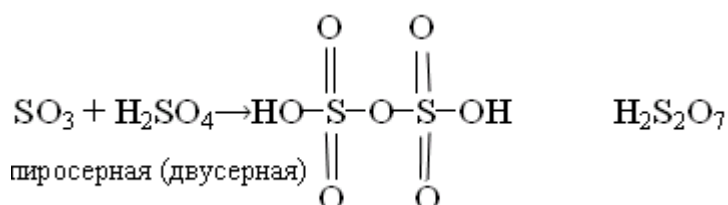


Наличие в тиосульфатах S^{-2} придаёт им восстановительные свойства.

В фотографии кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (под названием гипосульфит) является основным компонентом для приготовления закрепляющих растворов, т.к. образует с ионами Ag^+ прочные комплексы $[\text{Ag}^+(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, удаляет из фотоэмульсии неизрасходованные галогениды серебра.

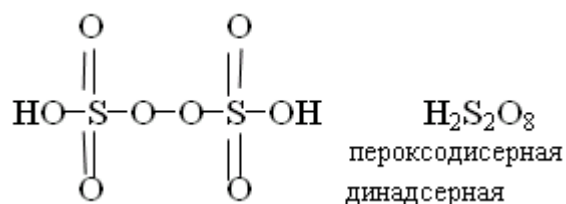
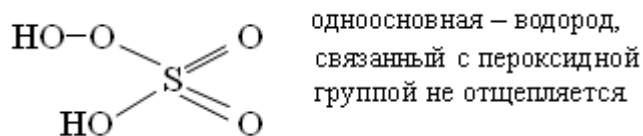
Пиросульфаты – соли пиросерной кислоты (двусерной), $\text{H}_2\text{S}^{+6}_2\text{O}_7$.

Это смесь SO_3 и H_2SO_4 , так называемый олеум (смесь полисерных кислот), состав можно представить $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$.



Пероксосульфаты $\text{H}^+_2\text{SO}^{-2}_5$ (пероксомоносерная)

(моноадсерная)



^ Применение солей

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль (в производстве соды, стекла)

$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – алебастр (лепка, шины при переломах)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – (горькая соль) в медицине слабительное.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – для очистки воды, консервирования (предохранение древесины от гниения)

BaSO_4 – медицине рентгеноконтрастное вещество.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – цинковый купорос – протрава при крашении тканей.

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	} квасцы, при дублении кожи и изготовле- нии красок.
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	

^ 4. Биогенная роль

Кислород – самый распространенный и самый активный и химически подвижный элемент земной коры. Кислород входит в состав свыше 1200 минералов. Господствуют среди них соли кислородных кислот и оксиды. Кислород образует соединения со всеми химическими элементами (кроме благородных газов) и с большинством из них реагирует непосредственно.

OH^- - составная часть воды – составляет 70% живого вещества.

Кислород входит практически во все жизненно важные молекулы. Исключительно велика его роль в процессах фотосинтеза. Выделяясь при фотосинтезе, он поступает в атмосферу.

С содержанием кислорода в воздухе, воде и почве связаны многие жизненные процессы. Например «горная болезнь» вызывается недостатком кислорода в высокогорных условиях.

Из рыб наименее требователен к содержанию кислорода карась, который спокойно живёт в заросших прудах, где почти весь кислород расходуется на окисление органических веществ. В то же время карп очень требователен в этом отношении. Ещё больше кислорода требуют форель и другие виды рыб горных рек и водоёмов.

Ежегодно в мире сжигается 7-8 млрд. т. органического топлива, на что расходуется около 10-12 млрд.т. свободного кислорода атмосферы. Только один реактивный лайнер при перелете из Америки в Европу за 8 часов расходует 70-75т. кислорода. Примерно такое количество кислорода могут произвести за тоже время 25-50 тыс. га леса. Но советский географ Давитал подсчитал, что даже при 5% ежегодного прироста сжигаемого топлива уже примерно через 150-180 лет содержание кислорода в атмосфере может снизиться до критического для человека предела.

Уменьшение парциального давления на 1/3 вызывает кислородное голодание, а на 2/3 – смертельный исход.

Сера – важнейший биофильный элемент, активно захватывается живым веществом, входит в состав белков и других соединений. Сера – относительно распространенный химический элемент. Содержание в земной коре равно $5 \cdot 10^{-2} \%$. В различных количествах сера входит в состав всех растительных и животных организмов. Особенно её много в белках. Её можно назвать «связывающим веществом» белка, поскольку главной функцией серы является обеспечение полипептидных связей в молекуле белка. Сульфидная сера содержится в крови многих позвоночных животных. Она – важный компонент многих биологически активных веществ (например, витаминов), гормонов инсулина и катализатора глутатиона. В животных организмах сера обнаружена в нервных тканях, в хрящах и костях, в желчи. Животные усваивают этот элемент в основном в виде аминокислот, но всасываться из пищеварительного тракта могут и неорганические соединения (сульфаты, сероводород и т. д.)

Все органические соединения серы – сульфамидные препараты: сульфидин, сульфазол, сульгин, сульфодимизин, стрептоцид и др. подавляют активность многочисленных микробов. Многие антибиотики также содержат в своём составе серу.

SO_2 и H_2SO_3 обесцвечивают многие красители, образуя бесцветные соединения, которые могут снова разлагаться при нагревании или на свету, в результате чего окраска восстанавливается. Следовательно, белящее действие их отличается от белящего действия хлора. Обычно SO_2 белят шерсть, шёлк, солому. SO_2 убивает многие микроорганизмы. Поэтому для уничтожения плесневых грибов их окуривают сырые подвалы, погреба, винные бочки и др. Используют при перевозке и хранении фруктов и ягод.

$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ – сульфитный щелок – обрабатывают древесину и бумажную массу.

$\left. \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	купоросы – ценные неорганические ядохимикаты, средства борьбы с насекомыми и возбудителями грибковых заболеваний.
---	--

Серный цвет – коллоиднодисперсная сера – используется как инсектицид и фунгицид.

Важнейшее для сельского хозяйства соединение H_2SO_4 в огромных количествах расходуется для производства фосфорных удобрений.

Серу используют в медицине, сельском хозяйстве как в свободном так и связанном виде. Молотую серу используют для опыливания растений против вредителей. SO_2 окуривают зернохранилища. Растения усваивают её из растворимых в воде сульфатов. В ветеринарии серные мази используют для лечения кожных заболеваний. Идёт на изготовление спичек.

В производстве резины серу (или её соединения) используют для вулканизации каучука, т. е. поперечного «сшивания» его макромолекул. При введении в каучук максимального количества серы в результате вулканизации получается эбонит – жёсткий материал, обладающий электроизоляционными свойствами. Сера используется при изготовлении чёрного пороха, сероуглерода, H_2SO_4 .

Селен используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. Многие селениды и теллуриды применяют как полупроводники. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.

Лекция 11. Пниктогены

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам V А (15-й) группы относятся азот ${}^7\text{N}$, фосфор ${}^{15}\text{P}$, мышьяк ${}^{33}\text{As}$, сурьма ${}^{51}\text{Sb}$, висмут ${}^{83}\text{Bi}$. По аналогии с галогенами и халькогенами для них предложено название пниктогены, восходящее к греческому корню «пникт» — удушливый, плохо пахнущий. Это особенно относится к водородным соединениям элементов. Электронные конфигурации и некоторые характеристики пниктогенов представлены в таблице:

Таблица 1

Свойства элементов 15-й группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Заряд ядра Z	7	15	33	51	83
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[\text{He}]2s^22p^3$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Энергия ионизации, кДж/моль:					
I_1	1402	1012	947	834	703
I_2	2856	1903	1798	1595	1610
I_3	4577	2910	2736	2443	2466
$I_1 + I_2 + I_3$	8835	5825	5481	4872	4779
$I_4 + I_5$	16 920	11 220	10 880	9636	9776
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	-7	44	78	101	91
Электроотрицательность:					
по Полингу	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
по Оллреду—Рохову	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Ковалентный радиус, нм	0,7	1,1	1,2	1,4	1,5
Ионный радиус*, нм:					
Э^{3+}	0,16	0,44	0,58	0,76	1,03
Э^{5+}	0,13	0,38	0,46	0,60	0,76

В основном состоянии атомы пниктогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^3 с тремя неспаренными электронами. В ряду $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ размеры атомов увеличиваются, а энергии ионизации уменьшаются (см. табл. 1), что приводит к усилению металлических свойств: азот и фосфор — типичные неметаллы, сурьма и мышьяк — металлоиды, висмут — металл. С ростом радиуса увеличиваются и координационные числа атомов. Для азота характерны координационные числа 1 — 4, для фосфора обычно реализуется тетраэдрическое окружение (КЧ 4), однако в соединениях с галогенами он может иметь более высокие КЧ — вплоть до 6. Мышьяк и сурьма проявляют КЧ 4, 6, а висмут — 7, 8, 9 (рис. 6.1). Из-за малого радиуса и высокой электроотрицательности азот по свойствам отличается от остальных элементов группы. Отсутствие у азота энергетически доступного вакантного d -подуровня приводит к тому,

что атом N может образовывать не более четырех ковалентных связей, в том числе одну связь по донорно-акцепторному механизму.

Таблица 2

Энергии (кДж/моль) химических связей

Связь	N	P	As	Sb	Bi
Э—Э	160	209	146	121	104
Э=Э	418	310	—	—	—
Э≡Э	942	480	380	295	192

В ряду P—As—Sb—Bi (табл. 2) прочность одинарных σ -связей убывает в связи с ростом радиуса атома и уменьшением перекрывания атомных p -орбиталей. Меньшая прочность связи N—N по сравнению со связью P—P обусловлена малым размером атомов азота и возникающим вследствие этого сильным межэлектронным отталкиванием. Прочность кратных связей уменьшается с ростом размера атомных орбиталей и, как следствие, с ослаблением их перекрывания по π -типу. Таким образом, наиболее прочными оказываются кратные связи азота (см. табл. 2). Из данных, представленных в табл. 2, также следует, что энергия двойной и тройной связи азота превышает удвоенную и утроенную энергию (кДж/моль) одинарной связи: $E(N=N) = 418 > 160 \cdot 2$, $E(N \equiv N) = 942 > 160 \cdot 3$. Иными словами, азот имеет тенденцию образовывать как двойные $=N=N=$ и тройные $N \equiv N$ гомоядерные связи, так и связи с соседними по периоду элементами - углеродом и кислородом: $N=O^+$, $C \equiv N^-$. Для фосфора и мышьяка, напротив, образование двух и трех одинарных σ -связей оказывается энергетически более выгодным, чем одной двойной ($\sigma + \pi$) и тройной ($\sigma + \pi + \pi$) связи, например $E(P=P) = 310 < 209 \cdot 2$ кДж/моль. Таким образом, для фосфора характерны одинарные связи в различных соединениях с линейной и циклической структурой. Именно этим объясняется отсутствие у фосфора соединений с кратными связями, характерных для азота, таких как N_2 , NO, N_3^- , N_2^+ . В то же время в различных модификациях фосфора и мышьяка наблюдается явление катенации, когда однотипные атомы объединяются в цепи, циклы, слои и кластеры. Для азота наиболее длинная цепь состоит из пяти атомов. Это катион N_5^+ . Для кислородных соединений фосфора и в меньшей степени для последующих элементов группы предполагается наличие $p\pi-d\pi$ -перекрывания, повышающего кратность связи Э—О и увеличивающего ее энергию. Именно наличием $p\pi-d\pi$ -перекрывания традиционно объясняли тот факт, что соединения фосфора практически не проявляют окислительных свойств в отличие от аналогичных соединений азота. Так, восстановить фосфаты в водных растворах практически не удастся даже при использовании сильных восстановителей. Современные расчеты показывают, что вклад d -орбиталей в указанных случаях не превышает 2-3 %. Высокую устойчивость фосфатов и их низкую окислительную способность сейчас объясняют оптимальной координацией фосфора четырьмя атомами кислорода. Тетраэдр PO_4^{3-} оказывается настолько прочным, что не разрушается даже при протонировании.

Элементы 15-й группы проявляют различные степени окисления. Для азота характерен весь спектр степеней окисления от -3 до +5. Для фосфора отрицательные степени окисления оказываются гораздо менее характерными, чем для азота. В то же время устойчивость соединений с высшей степенью окисления повышается, что связано с уменьшением электроотрицательности атома фосфора, а также с уменьшением энергии ионизации всех ns - и np -электронов и увеличением прочности пяти образующихся связей P—L, где L = O, Cl и т.д. (табл. 3).

Таблица 3

Энергии (кДж/моль) ковалентных связей элементов Э 15-й группы
(координационное число 3)

Э	Э	Н	Р	Сl	О
N	160	391	272	313	201
P	210	322	490	319	340
As	180	247	464	317	330
Sb	-121	—	440	312	—
Bi	—	—	393	280	—

Мышьяк и сурьма проявляют преимущественно степень окисления +3 и +5, а висмут, как правило, +3. Благодаря суммарному действию разных факторов (росту атомного радиуса, уменьшению степени рп-рп-перекрывания, возрастанию степени экранирования внешних s-электронов и др.) устойчивость и окислительная способность соединений фосфора и следующих за ним элементов группы меняется немонотонно. Высшая степень окисления оказывается наиболее устойчивой для фосфора и сурьмы. В то же время соединения мышьяка и особенно висмута в степени окисления +5 часто неустойчивы или вообще не существуют. Например, если PCl_5 возгоняется без разложения при 167°C , а $SbCl_5$ выдерживает нагревание до 140°C , то $AsCl_5$ устойчив лишь ниже -50°C , а высший хлорид висмута вообще не получен. Подобное немонотонное изменение устойчивости и окислительных свойств соединений в высших степенях окисления наблюдается и в 16-й, 17-й группах, в отечественной литературе его часто называют вторичной периодичностью.

В соединениях элементы проявляют степень окисления от -3 до 5. Наиболее характерны степени +3 и +5. Для висмута более характерна степень окисления +3.

	ЭН ₃	Э ₂ O ₃	Н ₃ ЭO ₃ (Н ₃ ЭO ₂)	Э ₂ O ₅	Н ₃ ЭO ₄ (НЭO ₃)
N	NH ₃	N ₂ O ₃	HNO ₂	N ₂ O ₅	HNO ₃
P	PH ₃	P ₂ O ₃	H ₃ PO ₃	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄
As	AsH ₃	As ₂ O ₃	HAsO ₂	As ₂ O ₅	H ₃ AsO ₄
Sb	SbH ₃	Sb ₂ O ₃	Sb(OH) ₃	Sb ₂ O ₅	H ₃ SbO ₄
Bi	BiH ₃	Bi ₂ O ₃	Bi(OH) ₃	Bi ₂ O ₅	H ₃ BiO ₄

При переходе от N к Bi радиус атома закономерно возрастает. С увеличением размеров атомов уменьшается энергия ионизации. Это значит, что связь электронов наружного энергетического уровня с ядром у атомов ослабевает, что приводит к ослаблению неметаллических и усилению металлических свойств в ряду от азота к Bi.

Азот и фосфор – типичные неметаллы, т.е. кислотообразователи. У мышьяка сильнее выражены неметаллические свойства. У сурьмы неметаллические и металлические свойства проявляются приблизительно в одинаковой степени. Для висмута характерно преобладание металлических свойств.

Закономерно нарастает от N к Bi ионный радиус, но он много меньше атомного. Это связано с тем, что внешние электроны находятся на значительном расстоянии от ядра по сравнению с предвнешними, и когда атом теряет внешние электроны, переходит в ион, радиус иона соответственно ниже радиуса атома. Плотность закономерно нарастает.

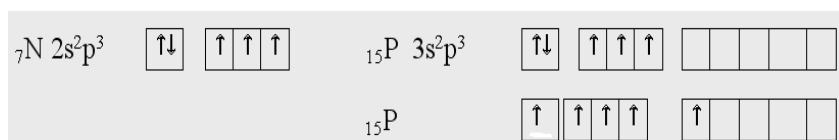
Незакономерность изменения свойств ($T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$) обусловлена особенностью строения кристаллической решетки. Если азот – это газ, то последний элемент группы находится в твердом агрегатном состоянии.

В кристаллической решетке молекулы белого фосфора связаны межмолекулярными силами (силы Ван дер Ваальса), а так как они очень слабы, то белый фосфор легко

распадается на молекулы под влиянием различных воздействий (температуры, растворителя). По этой причине он легко плавится при 44°C в бесцветную жидкость, при 275°C кипит.

Для элементов, не проявляющих металлических свойств стандартные электронные потенциалы отсутствуют.

Электронное строение внешних энергетических уровней атомов азота и фосфора следующие:



У атома азота три неспаренных электрона. Поэтому валентность азота равна трем. Из-за отсутствия у него d-подуровня на внешнем уровне его электроны разъединиться не могут. Однако в результате донорно-акцепторного взаимодействия азот становится четырехвалентным.

У атомов фосфора и последующих элементов VA группы имеются свободные орбитали на d-подуровне и переходя в возбужденное состояние будут разъединятся 3s-электроны. В невозбужденном состоянии у всех элементов 5A группы валентность равна 3, а в возбужденном состоянии всех, кроме азота, равна пяти.

Элементы этой группы образуют газообразные водородные соединения (гидриды) типа ЭН_3 , в которых степень их окисления -3.

NH_3 аммиак

PH_3 фосфин

AsH_3 арсин

SbH_3 стибин

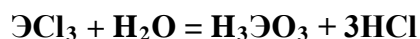
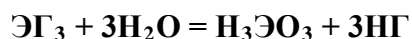
BiH_3 висмутин

AsH_3 , SbH_3 газы с неприятным запахом, легко разлагаются. Чрезвычайно ядовиты.

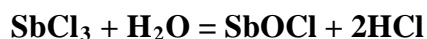
В кислородных соединениях для элементов VA группы наиболее характерны степени окисления +3 и +5. Для висмута более характерна степень окисления +3.

Все элементы VA группы имеют оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_5$ и гидроксиды HЭO_3 или $\text{H}_3\text{ЭO}_4$, которые обладают кислотными свойствами. Кроме того для них характерны оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ и соответствующие гидроксиды HЭO_2 или $\text{H}_3\text{ЭO}_3$, у азота и фосфора они имеют кислотные свойства, у мышьяка и сурьмы – амфотерные, а у висмута проявляют основной характер.

Характерно также образование галидов типа ЭГ_3 (тригалиды), которые (за исключением NF_3) гидролизуются по схеме:



но в присутствии галоводородной кислоты галиды сурьмы и висмута гидролизуются с образованием галоксидов, например



Группу SbO^+ называют антимонилом, а соединение SbOCl – хлоридом антимонила. Для фосфора, мышьяка и сурьмы известны пентафториды ЭF_5 , а для фосфора и сурьмы пентахлориды ЭCl_5 .

Мышьяк и сурьма имеют ряд аллотропных форм. Наиболее устойчивые металлические формы серого (As) и серебристо-белого (Sb) цвета. Это хрупкие вещества, легко превращаемые в порошок. Висмут – металл серебристо-белого цвета с едва заметным розовым оттенком.

Соединения As, Sb, Bi ядовиты. Особо опасны соединения As^{3+} (AsH_3 - арсин).

^ 2. Химия азота

Азот (лат. nitrogenium) в свободном состоянии газ без цвета и запаха. Азот – основной компонент атмосферы Земли (78,09% по объему или 75,6% по массе, всего около $4 \cdot 10^{15}$ т). Мы живем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом и в малых количествах другими химическими элементами.

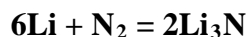
В космосе он занимает 4-е место вслед за водородом, гелием и кислородом. В живых организмах его до 0,3% в виде соединений. Растения, получая азот из почвы в виде минеральных солей, используют его для синтеза белков, витаминов и других жизненно важных веществ.

Азот относится к органогенам, наряду с углеродом, водородом и кислородом – элементы, которые чаще всего содержатся в органических веществах. Все важнейшие части клеток (протоплазма и ядро) построены из белковых веществ. Без белка нет жизни, а без азота нет белка.

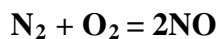
Свободный азот несколько легче воздуха. Он плохо растворим в воде. Прочность молекулы азота велика. Даже при 3300°C только одна из тысяч молекул N_2 распадается на атомы. Поэтому свободный азот в обычных условиях инертен к подавляющему большинству веществ. Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул путем нагревания, облучения, действие катализатора или другими способами.

Из металлов свободный азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя

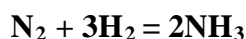
нитрид:



С Na, Ca, Mg реакция идет только при нагревании. С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге (или при грозовом разряде в атмосфере):

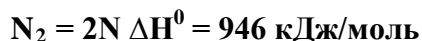


С водородом реакция идет при нагревании ($t \approx 450\text{-}500^\circ\text{C}$), под давлением и в присутствии катализатора

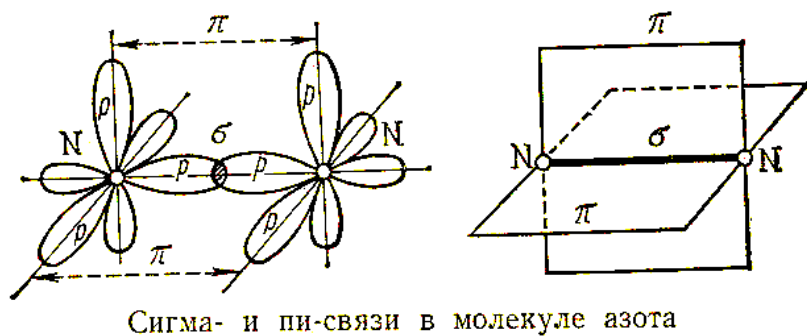


Пропуская азот через раскаленный кокс можно получить (дициан) – соединение азота с углеродом $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$. С другими неметаллами кроме бора свободный азот не реагирует.

Причина инертности молекулярного азота – крайне прочная ковалентная неполярная связь. Два атома в молекуле удерживаются одной σ -связью и двумя π -связями. Т.е. связи в молекуле азота неравноценны. На разрушение молекулы азота на атомы затрачивается довольно большое количество энергии:



Строение молекулы N_2

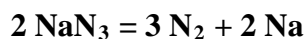


Получение N_2

В промышленности – сжижением воздуха с выделением фракций азота.

В лаборатории разложением нитрита аммония или азиды натрия

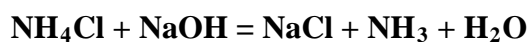




Водородные соединения азота

С водородом азот образует два соединения: **аммиак** NH_3 и **гидразин** N_2H_4 ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$). Наибольшее значение имеет аммиак.

В лаборатории получают слабым нагреванием смеси хлорида аммония с гидроксидом натрия:



Основным промышленным способом получения аммиака является синтез его из азота и водорода

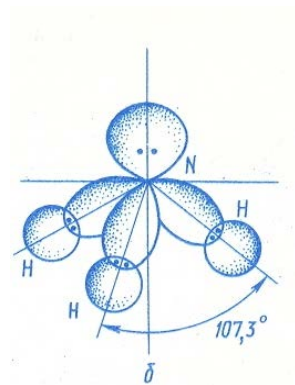


(Катализатор Pt; $t = 450 - 500^\circ\text{C}$; $P = 250 \text{ атм}$)

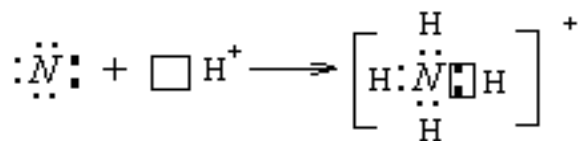
Равновесие обратимой реакции смещается вправо действием высокого давления $\approx 30 \text{ МПа}$.

NH_3 – бесцветный газ с резким характерным запахом, почти в 2 раза легче воздуха. Молекула NH_3 поляризована – общие электронные пары сдвинуты к азоту. Кроме того, у атома азота остается неподеленная пара электронов. Это дополнительно увеличивает полярность и обуславливает многие свойства аммиака. Жидкий аммиак, подобно воде, хороший растворитель ионных соединений. Молекулы в жидком аммиаке ассоциированы за счет образования водородных связей.

Расположение связей в аммиаке тетраэдрическое, причем неподеленная пара электронов атома азота занимают одну из вершин тетраэдра.



Аммиак – очень реакционно-способное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (благодаря неподеленной паре электронов). Наличие неподеленной пары определяет основные свойства аммиака, который может присоединять протон, образуя **ион аммония** NH_4^+ .

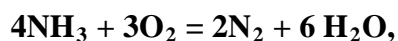


NH_3 очень хорошо растворим в воде, но максимальная концентрация $\omega(\text{NH}_3) = 25\%$. В растворе имеют место равновесия:

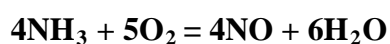


Основная масса NH_3 в растворе находится в виде гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому, хотя NH_4OH диссоциирует почти нацело, его условно считают слабым основанием. Поскольку азот в NH_3 имеет низкую степень окисления -3 , аммиак является восстановителем в ряде реакций.

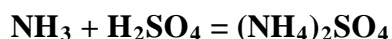
В кислороде аммиак горит без катализатора:



а в присутствии катализатора платины



При нейтрализации раствора аммиака кислотами образуются растворы солей аммония, содержащие ион NH_4^+ .

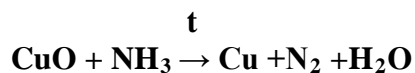


В этих реакциях ион аммония подобен ионам одновалентных металлов.

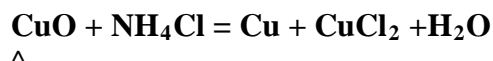
При замещении в молекуле аммиака 3-х атомов водорода получают **нитриды**, содержащую группу N^3 , 2-х атомов водорода – **ими́ды** NH^2 , одного атома водорода – **амиды** NH_2 .



NH_3 всегда - восстановитель, окисляется до N_2 или NO .



На этом свойстве основано применение NH_3 и его солей в процессе пайки металлов – снятие оксидной пленки с поверхности.

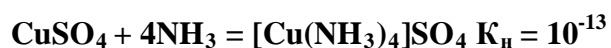


^

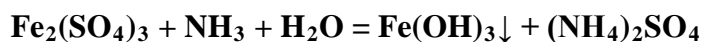
Реагирует с более сильными окислителями



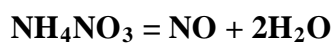
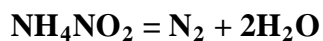
Аммиак участвует в реакциях комплексообразования, где NH_3 является лигандом – донором электронов.



Водные растворы NH_3 используют для получения гидроксидов металлов.



Соли аммония все растворимы в воде, разлагаются при температуре различным образом

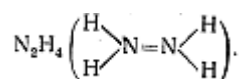




Гидразин и гидроксиламин

Строение молекулы и характерные реакции: присоединения, окислительно-восстановительные. Соли гидразиния и гидроксиламмония.

Молекула гидразина N_2H_4 достаточно устойчива, несмотря на эндотермичность $\Delta H^0 = 50,2$ кДж/моль. Гидразин – жидкость.



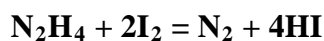
При растворении в воде образует гидраты $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соли гидразония – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ ($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$) ; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$)

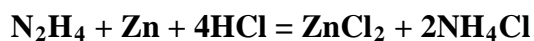
При взаимодействии с O_2 выделяется большое количество тепла



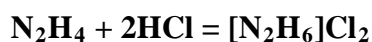
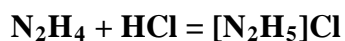
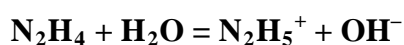
N_2H_4 и его производные – сильные восстановители

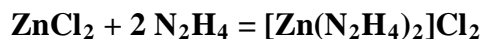
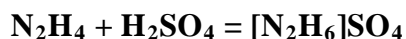


при действии сильных восстановителей может быть окислителем, при нагревании диспропорционирует, проявляет окислительно – восстановительную двойственность.



Для N_2H_4 характерны реакции присоединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия – входит во многие комплексные соединения в качестве лигандов, реагирует с H_2O , с кислотами, образуя соли аммония и гидразиния.





Гидразин более сильный восстановитель, чем NH_3 и окисляется чаще всего до N_2 .



Гидроксиламин NH_2OH , производное NH_3 в котором один водорода при взаимодействии с водой дает гидрат гидроксиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

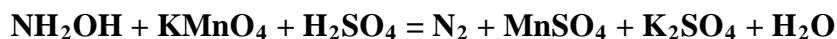
Гидроксиламин NH_2OH – слабое основание за счёт азота, проявляет свойства донора электронной пары, участвует в реакциях присоединения.



Соли гидроксиламина $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$, $(\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4$ - восстановители.

Для NH_2OH характерны свойства восстановителя и окислителя он может восстанавливаться до N_2 , а также может окисляться до NH_3 , NH_4^+ .

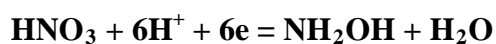
В щелочной среде наиболее характерны свойства восстановителя



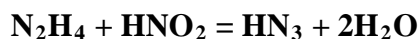
В кислой среде чаще всего он восстановитель, но может быть и окислителем



Получение: восстановление азотной кислоты атомарным водородом при электролизе раствора



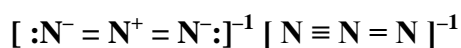
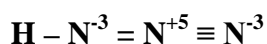
При взаимодействии с HNO_2 можно получить азотистоводородную кислоту HN_3 .



HN_3 – непрочная жидкость; ее соли (азиды) также непрочные соединения

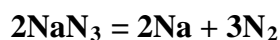
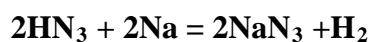
Степень окисления азота в азид- ионе $-1/3$, а азидиона – 1.

На самом деле у азота



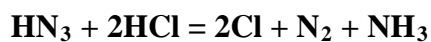
..

..

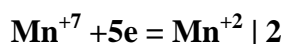
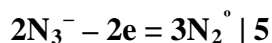
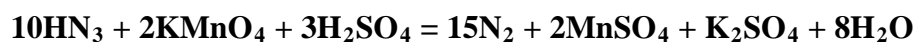


Азотистоводородная кислота слабая ($K_{\text{HN}_3} = 10^{-5}$). Соли азиды – растворимы в воде кроме азидов Ag (I), Pb (II) Hg^{2+} , взрывчатые, за исключением солей щелочных металлов (взрывают только LiN_3 (азиды меди и ртути взрываются при комнатной температуре).

HN_3 – окислитель – смесь HN_3 и HCl по окислительным свойствам аналогична царской водке, что обусловлено образованием атомарного хлора



Сильными окислителями HN_3 окисляется.



Кислородные соединения азота

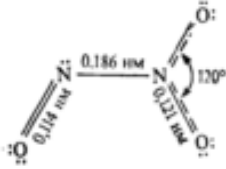

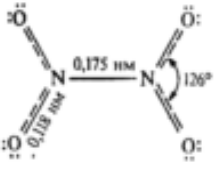
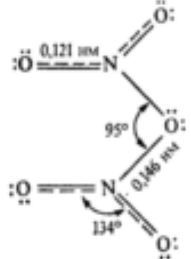
В кислородных соединениях азот проявляет степень окисления от +1 до +5.

N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 ; N_2O_4 ; N_2O_5

Оксиды N_2O и NO – несолеобразующие, остальные солеобразующие.

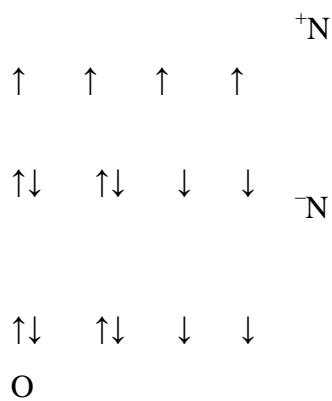
Оксид азота (I) и оксид азота (II) – бесцветные газы, оксид азота (III) – синяя жидкость, (IV) – бурый газ, (V) – прозрачные бесцветные кристаллы.

Кроме N_2O , все они чрезвычайно ядовиты. Закись азота N_2O обладает весьма своеобразным физиологическим действием, за которые ее часто называют веселящим газом. Вот как описывают действия закиси азота английский химик Хэмфри Дэви, который с помощью этого газа устраивал специальные сеансы: «Одни джентльмены прыгали по столам и стульям, у других развязывались языки, третьи обнаружили чрезвычайную склонность к потасовке». Вдыхание N_2O вызывает потерю болевых ощущений и поэтому применяется в медицине как анестезирующее средство.

Формульный состав	Степень окисления азота	Химическое строение молекулы	Агрегатное состояние
N_2O	+1	$:N \equiv N - O:$ 0,113 нм 0,118 нм	Бесцветный газ
NO	+2	$:N \equiv O:$ 0,115 нм	Бесцветный газ
N_2O_3	+3		Голубое твердое вещество
NO_2	+4		Бурый газ
N_2O_4	+4		Бесцветный газ
N_2O_5	+5		Бесцветные кристаллы

МВС предполагает в молекуле N_2O наличие ионов N^+ и N^-

sp-гибридизация



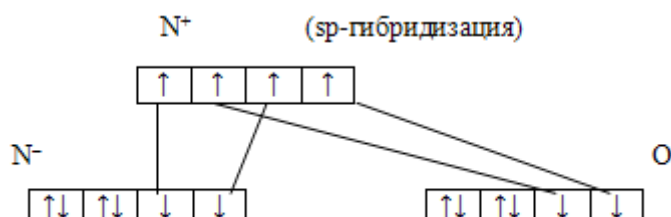
За счет sp-гибридизации ион N^+ дает 2σ связи: одну с N^- и другую с атомом кислорода.

Эти связи направлены под углом 180° друг к другу и молекула N_2O линейна. Структуру молекулы определяет направленность σ связей. Оставшиеся у N^+ два р-электрона образуют еще по одной π -связи: одну с ионом N^- и другую с атомом кислорода. Отсюда N_2O имеет строение

$\sigma \sigma$



....



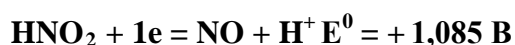
Склонность NO_2 к димеризации – следствие нечетного числа электронов в молекуле (парамагнитна).

С оксидами азота связаны серьезные экологические проблемы. Увеличение их концентрации в атмосфере приводит к образованию азотной кислоты и соответственно кислотных дождей.

N_2O_3 взаимодействует с водой, образует неустойчивую азотистую кислоту HNO_2 , которая существует только в разбавленных растворах, так как легко разлагается



HNO_2 может быть более сильным восстановителем, чем HNO_3 , о чём свидетельствуют значения стандартных электродных потенциалов.



Ее соли нитриты – устойчивы. HNO_2 - кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$). Наряду с кислотной диссоциацией в незначительной степени идет диссоциация с образованием NO^+ и OH^- .

Степень окисления азота в нитритах промежуточная (+3), поэтому в реакциях он может вести себя и как окислитель, и как восстановитель, т.е. обладает окислительно-

восстановительной двойственностью.

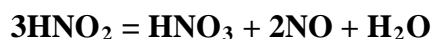
Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^- .



Сильные восстановители обычно восстанавливают HNO_2 до NO .



Может происходить также процесс диспропорционирования, одновременного увеличения и уменьшения степени окисления атомов одного и того же элемента.

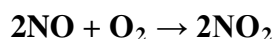
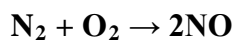


Нитриты обладают токсичностью: переводят гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород и они служат причиной образования в продуктах питания нитрозаминов $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}$ – канцерогенных веществ.

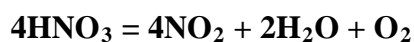
^ Важнейшее соединение азота – HNO_3

Азотная кислота – важнейший продукт основной химической промышленности. Идет на приготовление взрывчатых веществ, лекарственных веществ, красителей, пластических масс, искусственных волокон и др. материалов.

HNO_3 – бесцветная жидкость с резким удушливым запахом, дымящая на воздухе. В небольших количествах образуется при грозовых разрядах и присутствует в дождевой воде.



Высококонцентрированная HNO_3 имеет обычно бурую окраску вследствие происходящего на свету или при нагревании процесса разложения



HNO_3 – очень опасное вещество.

Важнейшее химическое свойство HNO_3 состоит в том, что она является сильным

окислителем и поэтому взаимодействует почти со всеми металлами кроме Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta, металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr она «пассивирует». Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:

+4 +3 +2 +1 0 -3 -3



и также образуется соль азотной кислоты.

Как правило, при взаимодействии азотной кислоты с металлами не происходит выделения водорода. При действии HNO_3 на активные металлы может получаться водород. Однако атомарный водород в момент выделения обладает сильными восстановительными свойствами, а азотная кислота – сильный окислитель. Поэтому водород окисляется до воды.

^ Свойства концентрированной и разбавленной HNO_3

1.

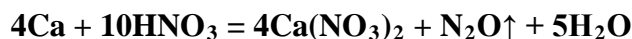
Действие концентрированной HNO_3 на малоактивные металлы (Cu, Hg, Ag)



2) Действие разбавленной HNO_3 на малоактивные металлы



3) Действие концентрированной кислоты на активные металлы



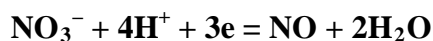
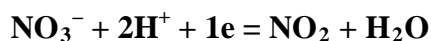
4) Действие разбавленной HNO_3 на активные металлы



Одна из наиболее сильных кислот, характерны все реакции кислот: реагирует с основными оксидами, основаниями, амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами. Специфичное свойство – ярко выраженная окислительная. В зависимости от условий (концентрации, природы восстановителя, температуры) HNO_3 может принимать от 1 до 8 электронов.

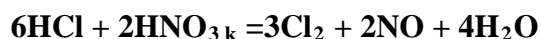
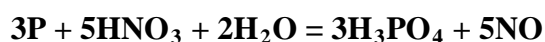
Ряд соединений N с различными степенями окисления:

NH_3 ; N_2H_4 ; NH_2OH ; N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 ; N_2O_5



Образование продуктов зависит от концентрации, чем выше концентрация, тем менее глубоко она восстанавливается. Реагирует со всеми металлами, кроме Au, Pt, W. Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях с Fe, Cr, Al, которым она пассивирует, но при очень сильном нагревании реагирует с этими металлами.

Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливается HNO_3 до NO (реже NO_2).



Запись окислительно-восстановительной реакции с участием HNO_3 обычно условна, т.к. образуется смесь азотсодержащих соединений, а указывают тот продукт восстановления, который образовался в большем количестве.

Золото и платиновые металлы растворяются в «царской водке» – смеси 3 объемов концентрированной соляной кислоты и 1 объема концентрированной азотной кислоты, которая обладает сильнейшим окислительным свойством, растворяет «царя металлов» – золото.



HNO_3 – сильная одноосновная кислота, образует только средние соли -нитраты, которые получают действием ее на металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Их растворы обладают незначительными окислительными свойствами.

При нагревании нитраты разлагаются; нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты и выделяется кислород.



Состав других продуктов зависит от положения металла в РСЭП.

Левее Mg = MeNO₂ + O₂ до магния

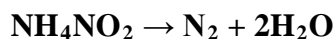
MeNO₃ = Mg – Cu = MeO + NO₂ + O₂ правее магния.

правее Cu = Me + NO₂ + O₂ менее активных металлов

Нитраты аммония разлагаются



Нитриты не разлагаются, кроме NH₄NO₂

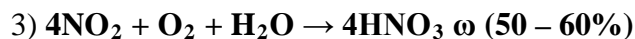
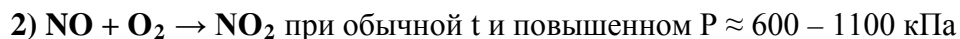
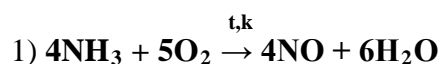


Получение азотной кислоты

В лабораторных условиях – $\text{KNO}_{3\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{К}} \xrightarrow{\text{t}} \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3 \uparrow$

В промышленности: аммиачный или контактный способ.

Каталитическое окисление в контактном аппарате (катализатор – платинородиевые сетки)



Соли азотной кислоты. Азотные удобрения

Нитраты – практически все хорошо растворимы в H₂O, поэтому природные месторождения редки. Основное количество получают искусственным путем на химических заводах, из HNO₃ и гидроксидов.

Получают:

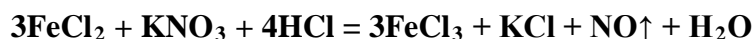
1) Взаимодействием с металлами, основаниями, амфотерными основаниями щелочами, нерастворимыми основаниями, аммиаком или его водным раствором, с некоторыми

солями.

2) NO_2 с растворами щелочей



В кислой среде нитраты проявляют окислительные свойства подобно разбавленной HNO_3

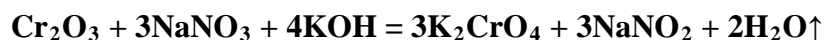


В щелочной окисляют активные металлы (Mg, Al, Zn)



Наиболее сильные окислительные свойства нитраты проявляют при сплавлении

t



Наиболее важные азотные удобрения:

Нитраты натрия, калия, аммония и кальция применяются главным образом как минеральные азотные удобрения и называются селитрами.

NH_4NO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сульфат аммония

KNO_3 селитры $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ аммиачная вода

NaNO_3 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ аммофос

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ диаммофос

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ мочеви́на, карбамид

Питательная ценность удобрения растворяется по $\omega(\text{N})$ в нем.

В мочеvine $\omega(\text{N}) = (2 \cdot 14) / (12 + 16 + 28 + 4) = 28/60 = 0,47$ (47%).

В NH_4NO_3 – азот в нитратной и аммиачной форме (35%), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – наиболее ценное удобрение, так как азота больше всего в хорошо усвояемой форме.

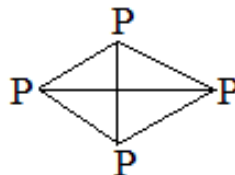
К азотным удобрениям, как источникам азотного питания растений для повышения

урожайности относят также органические удобрения (навоз, компост и др.), а также зеленые удобрения (люпин).

^ 3. Химия фосфора

Фосфор (лат. Phosphorus) - один из наиболее распространенных элементов в земной коре. В свободном состоянии в природе не встречается из-за высокой химической активности. В связанном виде входит в состав около 200 минералов, главным образом апатитов $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2 (\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2$ и фосфоритов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Известно 11 аллотропных модификаций фосфора, наиболее изучен белый, красный и черный фосфор. ^ **Белый фосфор** имеет молекулярную формулу P_4 и представляет



правильный тетраэдр с углом между связями в 60° .

Белый фосфор очень ядовит. Смертельная доза для человека составляет 0,15 г. Уже при комнатной температуре белый фосфор легко испаряется и его пары окисляются. Энергия этих реакций переходит частично в световую, что является причиной свечения белого фосфора в темноте.

Он легко загорается (возможно самовоспламенение). Обращаться с ним надо крайне осторожно. Хранить необходимо под водой.

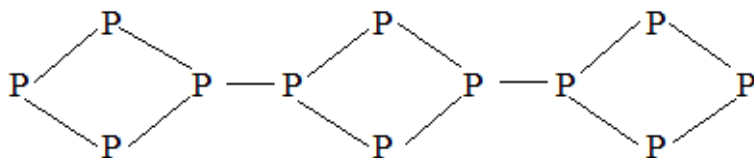
^ **Красный фосфор** получают при длительном нагревании белого фосфора при температуре $280-340^\circ\text{C}$ под давлением и без доступа воздуха. Это темно-красное мелкокристаллическое мало-летучее вещество.

Содержание фосфора в человеческом организме составляет около 1 % от его массы.

$200^\circ\text{C} - 280 - 340$

$\text{P}_{\text{бел}} \rightarrow \text{P}_{\text{красн}} \quad \text{P}_{\text{бел}} \rightarrow \text{P}_{\text{черн}}$

Красный фосфор почти не ядовит и менее огнеопасен, чем белый. Самовозгорание не происходит, однако зажечь его легко и горение протекает очень бурно.



- в основе полимеры, получаютс размыканием тетраэдра P_4 .

Наиболее устойчивой формой фосфора является **черный фосфор**. По внешнему виду и свойствам напоминает графит, жирный на ощупь, разделяется на чешуйки, проводит электрический ток. Не ядовит, химически наименее малоактивен, воспламеняется только

при температуре 490 °С.

Хотя фосфор является электронным аналогом азота, но наличие в валентном электронном слое атома свободных d - орбиталей делает соединения фосфора не похожими на соединения азота.

Различие между соединениями азота и фосфора связано с образованием донорно-акцепторных π -связей между атомами фосфора и донорами электронных пар, особенно кислородом. Поэтому при переходе от N к P прочность связей Э-Н вследствие увеличения размера атома снижается, однако связи Э-О значительно упрочняются.

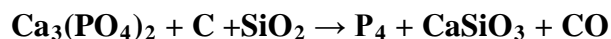
Образование донорно-акцепторных связей объясняет интенсивное взаимодействие фосфора с кислородом, устойчивость и многообразие кислородных соединений фосфора.

Наиболее устойчивая степень окисления +5. В этой степени окисления соединения фосфора не проявляют окислительные свойства из-за ее стабильности, в отличие от азота. Т.к. имеются свободные 3d – орбитали, то по сравнению с азотом валентных возможностей больше и максимальная валентность фосфора может быть 5, редко 6.

Получение:

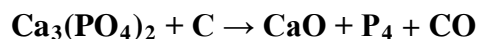
1.

Из фосфоритной муки сплавлением с углеродом и оксидом кремния

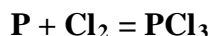
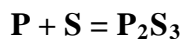
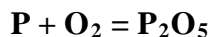
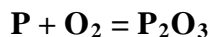


2.

Из фосфата Са, при температуре выше 1500°С



Химические свойства:

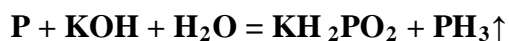


Реагирует с кислотами

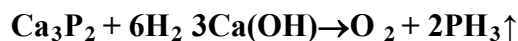




Реагирует со щелочами



Соединения: В отличие от азота фосфор непосредственно не реагирует с водородом. Гидрид фосфора (PH_3) фосфин получают гидролизом фосфида кальция.



Фосфин – бесцветный ядовитый газ с запахом гнилой рыбы. Самовоспламеняется на воздухе



Мало растворим в воде и в отличие от NH_3 не реагирует с ней.

С очень сильными бескислородными кислотами образует соли фосфония аналогично аммиаку.

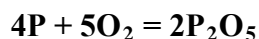
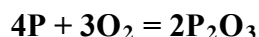


иодид фосфония

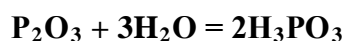
Дифосфин (аналог гидразина) (P_2H_4) – представляет собой жидкость, самовоспламеняющуюся на воздухе.

^ Кислородные соединения фосфора

При недостатке воздуха или медленном окислении белого фосфора получают ядовитый фосфористый ангидрид P_2O_3 точнее (P_4O_6), а при избытке воздуха или в кислороде фосфорный ангидрид P_4O_{10} .

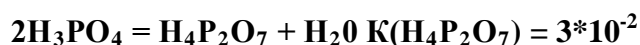


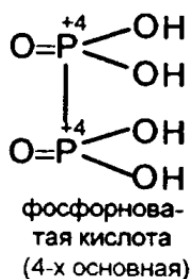
в воде растворяется с образованием ортофосфористой кислоты



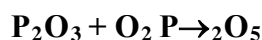
$\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ 2-х основная средней силы

H_3PO_3 – фосфористая кислота, максимум двухосновная, т.к. атом водорода, связанный непосредственно с фосфором, не способен к замещению, ее изображают нередко формулой $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ средней силы, соли – фосфиты.



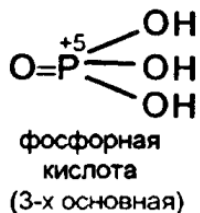
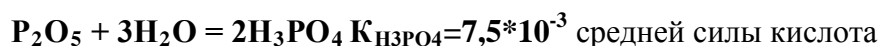


Фосфористый ангидрид белое кристаллическое вещество, очень ядовитое. На воздухе при нагревании он окисляется в оксид фосфора (V) – белые кристаллы.



P_2O_5 не может быть получен дегидратацией фосфорных кислот из-за высокой экзотермичности реакции его с водой. На этом основано применение P_2O_5 как осушителя, водоотнимающего средства, в этом отношении он превосходит все вещества. Он отнимает от сложных веществ даже связанную воду.

В зависимости от соотношения числа молекул воды и оксида фосфора (V) P_2O_5 образует несколько типов фосфорных кислот.

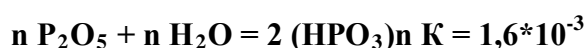


Ион PO_4^{3-} имеет тетраэдрическую конфигурацию вследствие sp^3 гибридизации атомных орбиталей.

При упаривании ортофосфорной кислоты образуется дифосфорная (пирофосфорная) кислота.

Дифосфорная кислота более сильная, чем ортофосфорная, она четырехосновная.

При недостатке воды образуется полимерная **метафосфорная** кислота, в виде стеклообразной массы, хорошо растворимой в воде.



где n – от 3 до 8. средней силы

Из кислот в степени окисления +5 наибольшее применение находит ортофосфорная кислота. Она не ядовита и поэтому применяется в пищевой промышленности для приготовления сиропов. Поскольку она трехосновная, то образует средние и кислые соли.

Na_3PO_4 – ортофосфат натрия, Na_2HPO_4 – гидроортофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия. Первичные фосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все вторичные и третичные растворимы мало.

Соли фосфорной кислоты находят широкое применение в сельском хозяйстве как важнейшие минеральные удобрения, содержащие фосфор в связанном виде. Фосфор необходим для нормального развития растений. Фосфорные удобрения составляют половину всех производимых минеральных удобрений. Наиболее распространены:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфоритная мука

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$ – простой суперфосфат

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – двойной суперфосфат

CaHPO_4 – преципитат

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – аммофос, комбинированное удобрение.

^

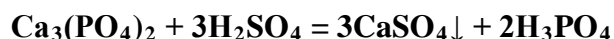
Получение удобрений

Суперфосфат – эту смесь солей кальция получают обработкой фосфоритов или апатитов рассчитанным количеством технической серной кислоты.



Полезная часть суперфосфата – растворимый в воде дигидрофосфат кальция, хорошо усваиваемый растениями. Сульфат кальция является балластом. Поэтому выгоднее получать двойной суперфосфат.

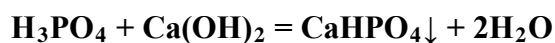
Для этого сначала получают фосфорную кислоту



а затем удобрения

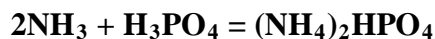
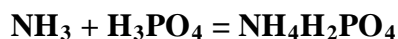


Кроме суперфосфата хорошим фосфорным удобрением кислых почв служит **преципитат**. Его получают нейтрализацией фосфорной кислоты известью.



гидрофосфат кальция нерастворим в воде, но растворяется в почвенных кислотах.

Аммофос – комбинированное удобрение, включает азот и фосфор.

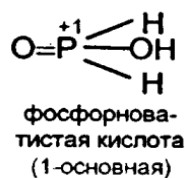


Кислородсодержащие кислоты фосфора делят на 2 группы:

1) со связью Р-Н и 2) без нее.

Со связью Р-Н менее устойчивы (энергия Р-О > энергии связи Р-Н), поэтому легко окисляется кислородом.

Фосфорноватистая $\text{H}_3\text{P}^{+1}\text{O}_2$ – одноосновная, не имеющая ангидрида (довольно сильная $K = 8,5 \cdot 10^{-2}$).

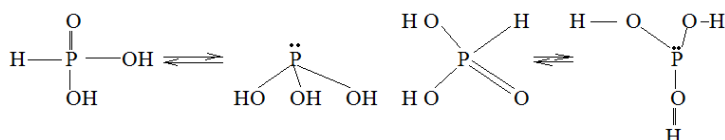


Соли – гипофосфиты – хорошо растворимы в H_2O .

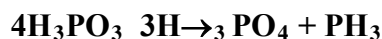
Гипофосфиты и H_3PO_2 – энергичные восстановители (особенно в кислой среде).

Ортофосфористая $\text{H}_3^{+3}\text{PO}_3$ – $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ – двухосновная, образуется при взаимодействии P_4O_6 с холодной H_2O . Это кристаллическое вещество, кислота средней силы $K = 8 \cdot 10^{-3}$.

Таутомерное равновесие

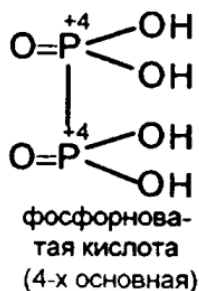


При нагревании H_3PO_3 диспропорционирует.



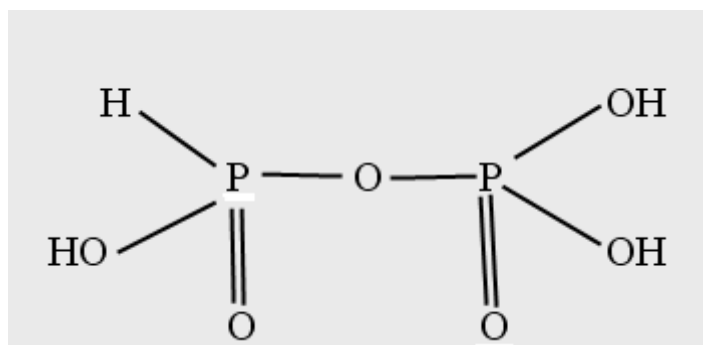
Пирофосфористая - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$.

Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – четырехосновная, средней силы ($K = 6,1 \cdot 10^{-3}$), ангидрид её не известен.



Известно соединение P_2O_4 , но оно при взаимодействии с H_2O дает H_3PO_3 и H_3PO_4 , т.е. диспропорционирует подобно N_2O_4

^ **Фосфористофосфорная $H_4P_2O_6$** - трехосновная тот же состав, что и фосфорноватая, но отличается строением.



3.

^ Биогенная роль

Азот в живом веществе $3 \cdot 10\%$, т.е. мы живем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом и в очень малых количествах другими элементами.

Термин «азот» означает безжизненный. Это название он получил за свою инертность к реакциям с другими элементами. В то же время известно, что без азота трудно представить себе жизнь на земле и что азот и жизнь - понятия неотделимые.

В биосфере азот образуется при бактериальном брожении белковых веществ, а также в результате разложения азотсодержащих веществ, входящих в состав горных пород.

Характерно, что растения и животные потребляют не свободный, а связанный азот, находящийся в почве в форме азотнокислых и аммиачных солей.

Функции перевода свободного азота в связанный выполняют азотофиксирующие бактерии, которые, поглощая азот воздуха, используют его для синтеза белков и других органических соединений.

Азотные соединения, особенно нитраты, загрязняют биосферу, вредны для организма и могут быть причиной отравления человека. Азот в почве находится в форме недоступных растениям органических веществ, которые разлагаются бактериями на простые соединения NH_3 , CO_2 , H_2O , соли. Процесс выделения аммиака называют аммонизацией.

Аммиак с кислотами почвы образуют соли, усвояемые растениями.

Атмосферный азот фиксируется клубеньковыми бактериями, живущими на корнях бобовых растений. Эти бактерии усваивают азот воздуха, создают из него азотные вещества, используемые растениями для синтеза белков.

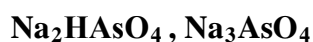
Фосфор – принадлежит к относительно распространенным элементам земной коры. Кларк его $8 \cdot 10^{-2}\%$. Ферсман назвал его элементом жизни и мысли. В организме животных, растений и человека фосфора содержится от сотых-десятых до целых процентов. Наибольшее его количество концентрируется в костной ткани (у человека в костях содержится 5,05 %, в зубной эмали – 17 % фосфора). Относительно много фосфора в тканях мозга и мышцах. Фосфор в организмах обеспечивает энергетические процессы. При недостатке фосфора в организме (ниже 0,1 %) у животных развивается заболевания костей.

Мышьяк – в разных случаях и видах выступает как яд и как целительное средство. История дает немало случаев использования мышьяка в качестве яда для отравления противников. Симптомы мышьякового отравления –металлический вкус во рту, рвота, боли в животе: при сильном отравлении –судороги, паралич, смерть.

важнейший компонент многих лекарств. В небольших количествах соли мышьяковой и мышьяковистой кислот улучшают питание животных, усиливают процессы ассимиляции и усвоения азота и фосфора.—В то же время мышьяк

На основе мышьяка страны НАТО изготавливают смертоносное оружие.

Ортоарсенаты используются в сельском хозяйстве как инсектициды.



Тема 13. ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.

1. Общая характеристика группы

В IV-A группе находятся p - элементы C, Si, Ge, Sn, Pb. Конфигурация атома в невозбужденном состоянии $ns^2 np^2$, в возбужденном состоянии $ns^1 np^3$, все 4 электрона неспаренные.

	2s	2p	
C $2s^2 2p^2$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow \quad \uparrow$	(+2)
C* $2s^1 2p^3$	\uparrow	$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	(-4, +4)

Радиусы атомов закономерно растут с увеличением порядкового номера, ионизационный потенциал соответственно уменьшается.

В большинстве неорганических соединений углерод и кремний проявляют степень окисления +4. Но от германия к свинцу прочность соединений со степенью окисления +4 уменьшается, более стабильна низкая степень окисления +2. Могут проявлять степени окисления - 4 в гидридах.

Углерод стоит в середине 2-го периода, он одинаково может притягивать и отдавать электроны, промежуточное значение электроотрицательности приводит к тому, что углерод образует ковалентные связи со всеми реакционноспособными элементами периодической системы, стоящими от него слева (в том числе H), справа (O, N, галогены) и снизу (Si, Ge, Sn, Pb).

Li Be B C N O F

ОЭО 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4

Невозможность донорно - акцепторного взаимодействия в возбужденном состоянии обуславливает примерно одинаковую прочность одинарных связей с водородом. Четырехвалентность углерода предоставляет широкие возможности для разветвлений цепей углеродных атомов и образования циклических структур.

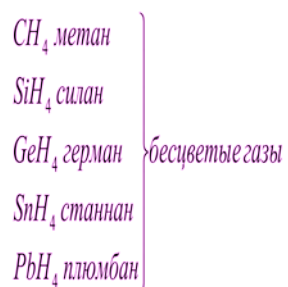
C - типичный неметалл

Si - типичный неметалл

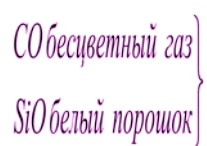
Ge - есть металлические свойства

Sn - металлические свойства преобладают над неметаллическими

Pb - металлические свойства преобладают над неметаллическими



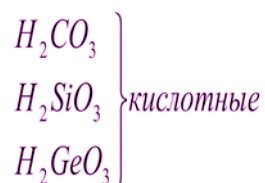
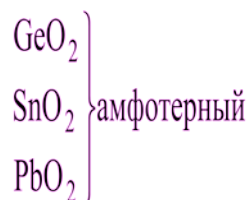
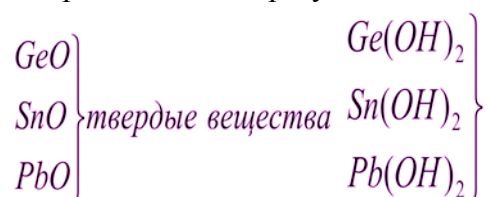
Увеличение восстано-вительных свойств, уменьшение устойчивости молекул



Увеличение основных свойств и устойчивости молекул.

Нерастворимы в воде

Гидроксидов не образуют



уменьшение устойчивости молекул

-модификация (серое олово) имеет алмазоподобную решетку. Свинец – темно-серый металл. α -модификация устойчива выше 286 К серебристо-белый металл, серая - β . Кремний по распространенности в земной коре занимает второе место (после кислорода). Если углерод – основа жизни, то кремний – основа земной коры. Он встречается в громадном многообразии силикатов и алюмосиликатов, песка. Германий, олово, свинец достаточно редкие элементы. Аморфный уголь (сажа) черного цвета, аморфный кремний – порошок бурого цвета. Кристаллический кремний – полупроводник. Важные сорта аморфного угля – кокс, древесный уголь. Германий как и кремний, полупроводник, имеет алмазоподобную решетку, по внешнему виду типичный металл серебристо-белого цвета. Олово имеет модификации белое (

^ 2. Химия углерода

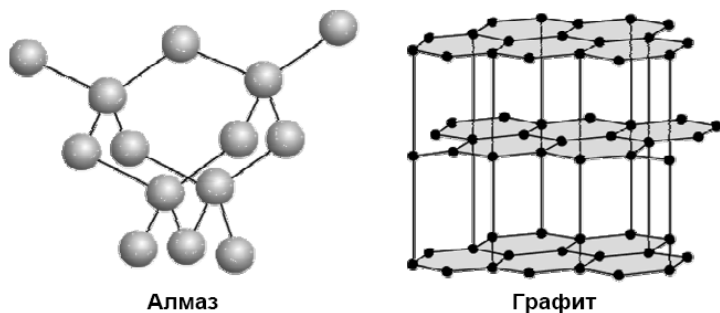
Углерод встречается в природе в свободном виде и в соединениях. Его аллотропные видоизменения – **алмаз, графит, карбин, фуллерен**.

Алмаз – самое твердое вещество в природе. Твердость по шкале Мооса -10, тем не менее он хрупок. Ограненный алмаз имеет более 20 граней и называется бриллиантом, используется в ювелирной промышленности. Масса бриллианта измеряется в каратах (1 карат = 0,2 г). Существенные различия в свойствах алмаза и графита обусловлены особенностями строения их кристаллов.

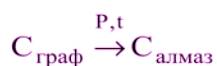
1. Кристаллическая решетка **алмаза** атомная. Каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, четыре вершины которого заняты другими атомами углерода. Все атомы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга. Кристалл алмаза (диэлектрик) – имеет плотную упаковку с высокой компактностью и твердостью. Атомы углерода в **sp^3 -гибридизации**.

2. В кристаллах **графита** атомы углерода расположены в углах правильных шестиугольников, находящихся в параллельных плоскостях. Под внешним воздействием такой кристалл легко расслаивается на чешуйки. Графит в отличие от алмаза очень мягок.

Атомы углерода в графите в **sp^2 -гибридизации**.

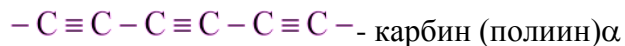


3. **Карбин** – твердое кристаллическое вещество.



Это линейный полимер углерода, в котором чередуются одинарные и тройные связи.

Атомы углерода в карбине в **sp-гибридизации**.

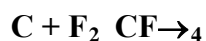
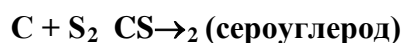
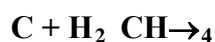
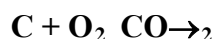


- карбин обладает полупроводниковыми свойствами. α Карбин – наиболее стабильная форма углерода,

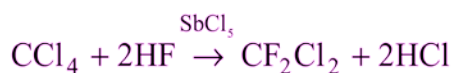
4. **Фуллерен** – четвертая аллотропная модификация углерода. Его молекулы имеют четное число атомов углерода и имеют состав C_{60} , C_{70} , C_{80} и т.д. Молекула C_{60} имеет вид футбольного мяча, построенного из пяти- и шестигранных углеродных циклов с общими ребрами.

Водородные соединения углерода – углеводороды являются объектом изучения в органической химии.

К неорганическим соединениям углерода относятся CO и CO_2 .



Из галогенидов $\text{C}X_4$ самое большое значение имеет CCl_4 – бесцветная, достаточно токсичная жидкость. В обычных условиях CCl_4 химически инертен. Применяют как невоспламеняющийся и негорючий растворитель смол, лаков, жиров и для получения фреона CF_2Cl_2 .



CF_4 – газ; CCl_4 – жидкий ; CBr_4 – твердый.

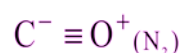
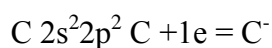
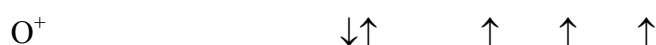


Химическая связь в молекуле CO.

Распределение электронов в возбужденном атоме углерода и в кислороде таково, что между ними возможно образование двух химических связей – в атоме кислорода имеются

2 неспаренных электрона. Однако при переходе одного электрона от кислорода к углероду в образовавшихся ионах C^- и O^+ будет по 3 неспаренных электрона, аналогично электронной конфигурации азота. При соединении этих ионов образуется тройная связь, аналогичная молекуле N_2 , поэтому свойства CO и N_2 очень близки.

CO



Возможно иное объяснение образования тройной связи в молекуле CO .



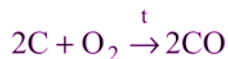
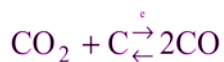
Невозбужденный атом углерода имеет 2 неспаренных электрона, которые могут образовать 2 общие электронные пары с 2-мя неспаренными электронами атома кислорода (по обменному механизму). Однако имеющиеся в атоме кислорода 2 спаренные р-электрона могут образовывать тройную химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная ячейка, которая может принять эту пару электронов.

$C \leftarrow O$ Тройная связь образуется по донорно-акцепторному механизму, направление стрелки от донора кислорода к акцептору – углероду.

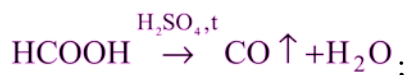
Подобно N_2 - CO обладает высокой энергией диссоциации (1069 кДж), плохо растворим в воде, инертен в химическом отношении. CO – газ без цвета и запаха, безразличный несолесобразующий, не взаимодействует с кислотными щелочами и водой при обычных условиях. Ядовит, т.к. взаимодействует с железом, входящим в состав гемоглобина. При повышении температуры или облучении проявляет свойства восстановителя.

Получение:

в промышленности

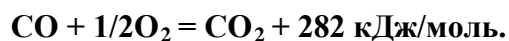


в лаборатории:

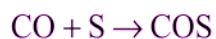
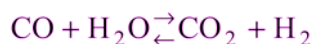


В реакции CO вступает лишь при высоких температурах.

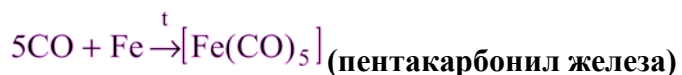
Молекула CO имеет большое сродство к кислороду, горит образуя CO₂:



Из-за большого сродства к кислороду CO используется как восстановитель оксидов многих тяжелых металлов (Fe, Co, Pb и др.).



-перекрывание по дативному механизму. Наибольший интерес представляют карбонилы металлов (используются для получения чистых металлов). Химическая связь по донорно-акцепторному механизму, имеет место



Все карбонилы – диамагнитные вещества, характеризуются невысокой прочностью, при нагревании карбонилы разлагаются



Как и CO карбонилы металлов – токсичны.

Химическая связь в молекуле CO₂

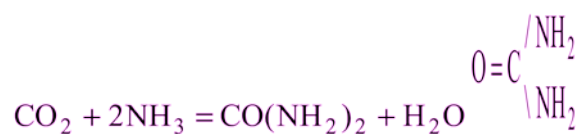
В молекуле CO_2 **sp**--связи, которые располагаются в плоскостях перпендикулярных друг другу. π -связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибризованными p-орбитали углерода дают с двумя p-орбиталями атомов кислорода σ гибридизация атома углерода. Две sp-гибридные орбитали образуют 2



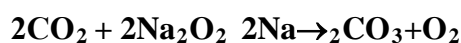
Под давлением 60 атм. и комнатной температуре CO_2 сгущается в бесцветную жидкость. При сильном охлаждении жидкая CO_2). Спрессованная твердая масса называется сухим льдом, CO_2 застывает в белую снежоподобную массу, возгоняющуюся при $P = 1$ атм и $t = 195\text{K} (-78^\circ\text{C})$ не поддерживает горения. В нем горят лишь вещества, у которых сродство к кислороду выше чем у углерода: например,



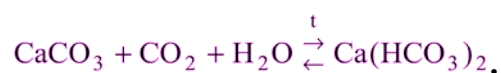
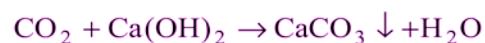
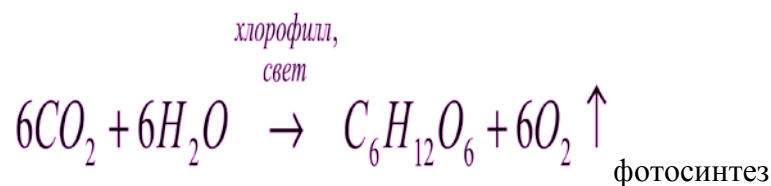
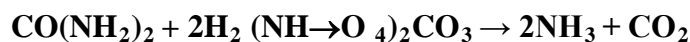
CO_2 реагирует с NH_3 :



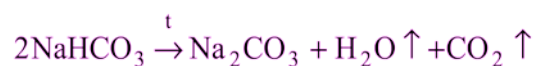
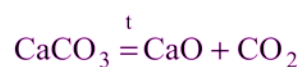
(карбамид мочевины)



Мочевина разлагается водой:

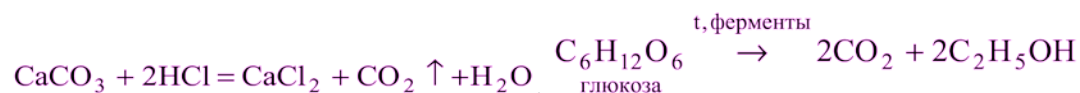


CO_2 получают в технике:



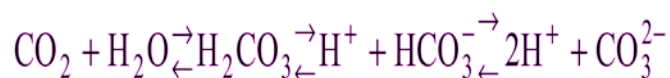
из кокса $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{CO}_2$

^ В лаборатории (в аппарате Киппа):

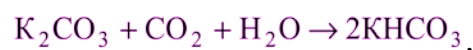


Угольная кислота и ее соли

Растворяясь в воде, углекислый газ частично взаимодействует с ней, образуя угольную кислоту H_2CO_3 ; при этом устанавливаются равновесия:



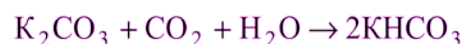
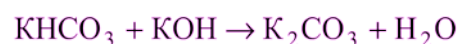
$K_1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \cdot 10^{-11}$ – слабая, неустойчивая, кислородсодержащая, двухосновная кислота. Гидрокарбонаты растворимы в H_2O . Карбонаты нерастворимы в воде, кроме карбонатов щелочных металлов, Li_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Кислые соли угольной кислоты получают, пропуская избыток CO_2 в водный раствор карбоната:



либо постепенным (по каплям) добавлением сильной кислоты в избыток водного раствора карбоната:



При взаимодействии со щелочами или нагревании (прокаливании) кислые соли переходят в средние:



Соли гидролизуются по уравнению:

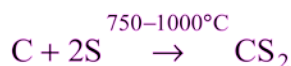


Из-за полного гидролиза из водных растворов нельзя выделить карбонаты Gr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.

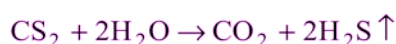
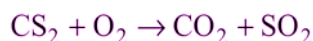
Практическое значение имеют соли - Na_2CO_3 (сода), CaCO_3 (мел, мрамор, известняк), K_2CO_3 (поташ), NaHCO_3 (питьевая сода), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ обуславливают карбонатную жесткость воды.

Сероуглерод (CS_2)

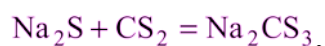
С) углерод реагирует с серой, образуя[°]При нагревании (750-1000 **сероуглерод**, органический растворитель (бесцветная летучая жидкость, реакционноспособное вещество), огнеопасен и летуч.



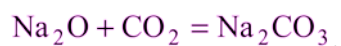
Пары CS₂ – ядовиты, применяется для фумигации (окуривания) зернохранилищ против насекомых - вредителей, в ветеринарии служит для лечения аскаридоза лошадей. В технике – растворитель смол, жиров, йода.



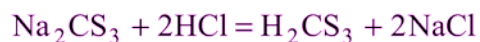
С сульфидами металлов CS₂ образует соли тиоугольной кислоты – **тиокарбонаты**.



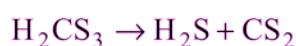
Эта реакция аналогична процессу



Тиокарбонаты – желтые кристаллические вещества. При действии на них кислот выделяется свободная тиоугольная кислота.



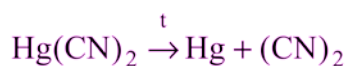
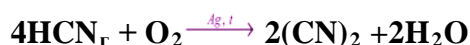
Она более стабильна чем H₂CO₃ и при низкой температуре выделяется из раствора в виде желтой маслянистой жидкости, легко разлагающейся на:



Соединения углерода с азотом (CN)₂ или C₂N₂ – **дициан**, легко воспламеняющийся бесцветный газ. Чистый сухой дициан получают путем нагревания сулемы с цианидом ртути (II).

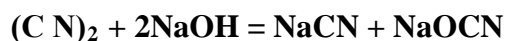


Другие способы получения:

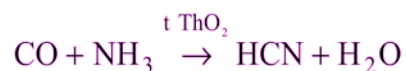


Дициан по свойствам похож на галогены в молекулярной форме X₂. Так в щелочной среде

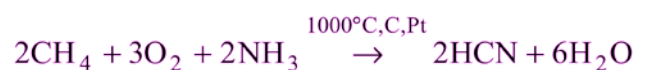
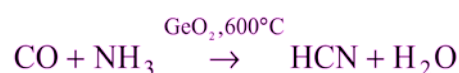
он, подобно галогенам, диспропорционирует:



Циановодород - HCN ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$), ковалентное соединение, газ, растворяющийся в воде с образованием синильной кислоты (бесцветная жидкость и ее соли чрезвычайно ядовиты). Получают:



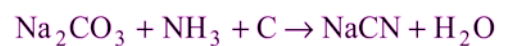
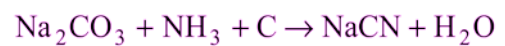
Циановодород получают в промышленности по каталитическим реакциям.



Соли синильной кислоты – цианиды, подвержены сильному гидролизу. CN^- - ион изoeлектронный молекуле CO , входит как лиганд в большое число комплексов d-элементов.

Обращение с цианидами требует строгого соблюдения мер предосторожности. В сельском хозяйстве применяют для борьбы с особо опасными насекомыми – вредителями.

Цианиды получают:



^ Соединения углерода с отрицательной степенью окисления:

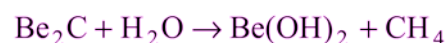
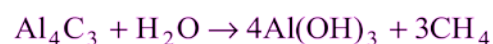
1) ковалентные (SiC карборунд) $\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{\text{t, P}} \text{SiC}$;

2) ионноковалентные;

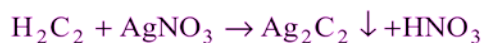
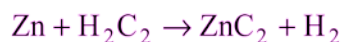
3) металлические карбиды.

Ионноковалентные разлагаются водой с выделением газа, в зависимости от того какой выделяется газ, их делят на:

метаниды (выделяется CH_4)



ацетилениды (выделяется C_2H_2)

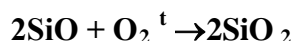


Металлические карбиды – соединения стехиометрического состава образованные элементами 4, 7,8 групп посредством внедрения атомов Ме в кристаллическую решетку углерода.

^ 3. Химия кремния

Отличие химии кремния от углерода обусловлено большими размерами его атома и возможностью использования 3d-орбиталей. Из-за этого связи Si – O - Si, Si - F более прочны, чем у углерода.

Для кремния известны оксиды состава SiO и SiO₂. Монооксид кремния существует только в газовой фазе при высоких температурах в инертной атмосфере; он легко окисляется кислородом с образованием более стабильного оксида SiO₂.



SiO₂ – кремнезем, имеет несколько кристаллических модификаций. Низкотемпературная – кварц, обладает пьезоэлектрическими свойствами. Природные разновидности кварца: горный хрусталь, топаз, аметист. Разновидности кремнезема – халцедон, опал, агат, песок.

Известно большое разнообразие силикатов (точнее оксосиликатов). В строении их общая закономерность: все состоят из тетраэдров SiO₄⁴⁻ которые через атом кислорода соединены друг с другом.

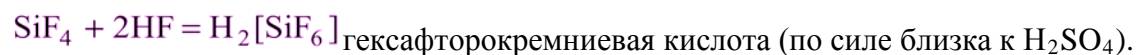


Сочетания тетраэдров могут соединяться в цепочки, ленты, сетки и каркасы.

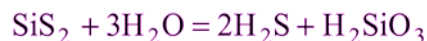
Н.Важные природные силикаты 3MgO·2SiO₂·2H₂O тальк, 3MgO·2SiO₂·2H₂O асбест.

Как и для SiO₂ для силикатов характерно (аморфное) стеклообразное состояние. При управляемой кристаллизации можно получить мелкокристаллическое состояние – ситаллы – материалы повышенной прочности. В природе распространены алюмосиликаты – каркасные ортосиликаты, часть атомов Si заменены на Al, например Na₁₂[(Si,Al)O₄]₁₂.

Наиболее прочный галогенид SiF₄ разлагается только под действием электрического разряда.



$(\text{SiS}_2)_n$ – полимерное вещество, разлагается водой:



^ Кремниевые кислоты.

Соответствующие SiO_2 кремниевые кислоты не имеют определенного состава, обычно их записывают в виде $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ – полимерные соединения

Известны:

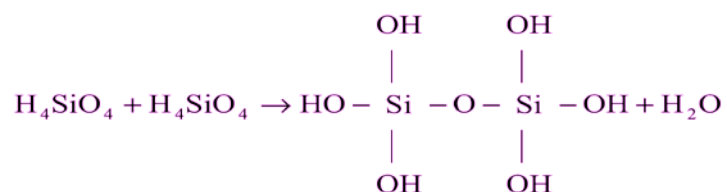
H_2SiO_3 ($\text{H}_2\text{SiO} \cdot \text{O}_2$) – метакремниевая (не существует реально)

H_4SiO_4 ($2\text{H}_2\text{SiO} \cdot \text{O}_2$) – ортокремниевая (простейшая реально существующая только в растворе)

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{H}_22\text{SiO} \cdot \text{O}_2$) – диметакремниевая.

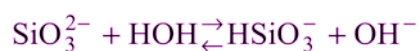
Кремниевые кислоты – плохо растворимые вещества, для H_4SiO_4 характерно коллоидное состояние, как кислота слабее угольной (Si менее металличен, чем C).

В водных растворах идет конденсация ортокремневой кислоты, в результате образуются поликремниевые кислоты.



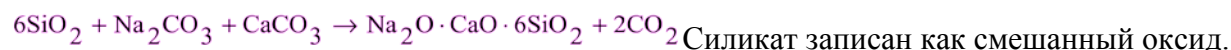
Силикаты – соли кремневых кислот, в воде нерастворимы, кроме силикатов щелочных металлов.

Растворимые силикаты гидролизуются по уравнению



Желеобразные растворы натриевых солей поликремневых кислот называются «жидким стеклом». Широко применяются как силикатный клей и в качестве консерванта древесины.

Сплавлением Na_2CO_3 , CaCO_3 и SiO_2 получают стекло, которое является переохлажденным взаимным раствором солей поликремниевых кислот.



Силикаты больше всего используются в строительстве. 1 место в мире по выпуску силикатной продукции – цемент, 2-е – кирпич, 3 – стекло.

Строительная керамика – облицовочная плитка, керамические трубы. Для изготовления санитарно-технических изделий – стекло, фарфор, фаянс, глиняная керамика.

4. Химия германия, олова, свинца (Ge, Sn, Pb)

GeO, SnO – сильные восстановители. Все оксиды и гидроксиды (II) амфотерны, реагируют как с кислотами, так и основаниями.

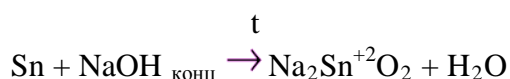
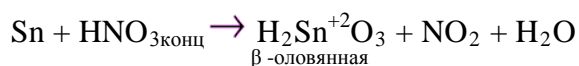
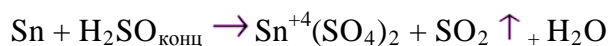
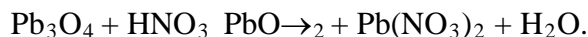
Диоксиды Ge, Sn получают синтезом из простых веществ. Диоксид свинца в 2 стадии получают. У свинца 2 простых оксида PbO и PbO₂. Pb₂O₃ – смешанный оксид или PbPbO₃ – метаплюмбат свинца (II). Pb₃O₄ (2 PbO • PbO₂ - сурик).

Диоксиды не образуют с водой кислот. Со щелочами дают гидроксокомплексы



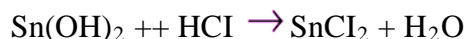
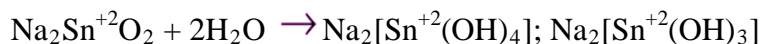
PbO₂ – сильный окислитель.

Pb + O₂ → PbO₂ – – красный краситель, свинцовый сурик можно рассматривать как соль Pb²⁺(PbO₄) (ортоплюмбат свинца II).



станнит (соль оловянистой кислоты H_2SnO_2)

В водных растворах станниты дают гидроксостанниты.



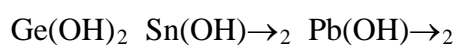
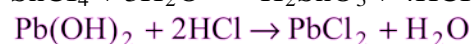
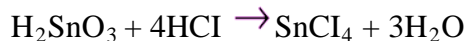
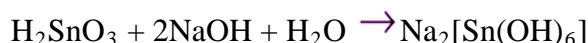
амфонит



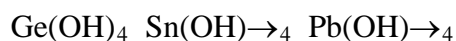
тетрагидроксостаннит

SnO₂ кислотные свойства

Sn(OH)₄ амфотерный, с преобладанием кислотных, H₂SnO₃ – оловянная кислота (α и β), растворяется в кислотах и щелочах.



усиление основных свойств



усиление основных свойств

2PbCO₃Pb(OH)₂ – белая краска – свинцовые белила.

Pb(CH₃COO)₄ – тетраэтилсвинец – летучая ядовитая жидкость, добавляется к бензину для повышения его качеств как моторного топлива.

^ 5. Биогенная роль

Значение углерода в природе и сельском хозяйстве

Среди биомолекул клетки важнейшими являются 4 класса веществ: 1) белки, 2) нуклеиновые кислоты; 3) углеводы; 4) липиды. В природе главное горючее – ископаемые угли (антрациты, каменные и бурые угли). Главное транспортное горючее – нефть. Горючий природный газ, содержит 80-99% CH₄ – экологически чистое бытовое и промышленное топливо.

Основная форма углерода в гидросфере – это растворенный в воде CO₂ и HCO₃⁻. Она является буферной системой, поддерживающей содержание CO₂ в атмосфере на постоянном уровне. В атмосфере – углерод в виде CO₂, его содержание меньше чем в гидросфере. Атмосфера и гидросфера интенсивно обмениваются CO₂.

Наземные растения и фитопланктон ассимилируют CO_2 атмосферы и HCO_3^- гидросферы, превращая их в биомассу. Одним из основных источников поступления CO_2 в атмосферу служит дыхание растений и фитопланктона.

Углерод инертный элемент. Поэтому служит основой для конструкционных материалов.

Кремний – микроэлемент, в котором растения не испытывают недостатка. Главный минерал – кварц, содержание его превышает 60% массы почвы и достигает 90% в песчаных почвах.

Алюмосиликаты – полевые шпаты и слюды, за счет обменных реакций в почвенных растворах образуются вторичные алюмосиликаты, группа глинистых минералов, возникающих в процессе выветривания. Они обладают набухаемостью, пластичностью, способностью к ионному обмену. Освобождаются ионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и создаются благоприятные химические условия корневого питания растений.

В стеблях растений присутствие Si увеличивает их прочность и уменьшает полегаемость. Внесение в почву силиката Na повышает усвоение фосфатов.

Список литературы

1. Тоуб М., Берджесс Дж. Механизмы неорганических реакций. Бином. 2012.
2. Бионеорганическая химия: структура и реакционная способность биомолекул, содержащих ионы металлов. Бином. 2012.
3. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Казань: Казанский университет, 2011. - Ч.1 - 140 с. и Ч.2 - 142 с.
4. Лидин Р.А., Савинкина Е.В и др. Тестовые задания по общей и неорганической химии с решениями и ответами. Мир. 2010.
5. Эткинс П., Шрайвер Д. Неорганическая химия, в 2 тт. Мир. 2009.
6. Жауэн Ж.. Биометаллорганическая химия. Бином. 2009.
7. Бердетт Дж. Химическая связь. Бином. 2008.
8. Субботина Н. А., Алешин В.А., Знаменков К.О. Демонстрационные опыты по неорганической химии. Академия. 2008.
9. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов, в 2 тт. Бином. 2008.
10. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. Бином. 2007.
11. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях. Справочник. Дрофа. 2007.
12. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2008. 742 с.
13. Тамм М.Е., Третьяков Ю.Д.. Неорганическая химия. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Академия. 2004. - 240 с.
14. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия. Т. 2. Химия непереходных элементов. Под ред. академика РАН Ю.Д.Третьякова. М.: Академия. 2004. - 368 с.
15. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия. Химия переходных элементов. Т. 3, часть 1-ая Под ред. академика РАН Ю.Д.Третьякова. М.: Академия. 2007. - 352 с.
16. Глинка Н.Л. Общая химия. М. Интеграл-Пресс. 2008. 727 с.
17. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Академия, 2007. - 352 с.